COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-SEPTIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOÛT 1968

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1968

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure et constantes de formation des complexes « pyrrole-cyclopentanone » et « pyrrole-cyclohexanone »; effet du solvant sur ces associations.* Note (*) de MM. **René Giavarini** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les complexes « pyrrole-cétone », la liaison N—H parait orientée suivant l'axe de l'orbitale occupée par l'une des paires libres de l'atome d'oxygène. Les constantes d'association mesurées au sein du tétrachlorure de carbone seraient inférieures à celles observées dans le cyclohexane du fait de la formation éventuelle de complexes par transfert de charge « cétone-CCl_4 ».

Les mesures de polarisation diélectrique en solution diluée ont déjà permis de préciser la configuration de divers complexes formés par un donneur et un accepteur de protons, unis par liaison hydrogène [(1), (2)].

Ces travaux ont contribué à confimer expérimentalement le rôle dévolu aux paires libres d'électrons de l'atome accepteur de protons, dans la formation de la liaison hydrogène : ainsi, dans le cas le plus général, la liaison X—H du donneur (X étant l'atome lié à l'hydrogène acide) s'orienterait suivant l'axe de l'orbitale occupée par une paire d'électrons libres de l'atome accepteur de protons (ceci dans le cas, par exemple, des complexes formés avec les accepteurs de protons suivants : oxyde alicyclique ou amine); mais, lorsque la molécule d'accepteur comporte des électrons π (furanne, nitrile) ces mêmes recherches ont révélé que d'autres formes de complexes pouvaient également apparaître en solution. Ainsi, le moment dipolaire du complexe pyrrole-acétonitrile est bien inférieur au moment correspondant à une structure linéaire, où la molécule de pyrrole se placerait suivant l'axe de l'orbitale occupée par la paire d'électrons libres de l'atome d'azote [(3), (3)].

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant d'examiner la structure des complexes formés par des accepteurs de protons encore peu étudiés, les cétones. De plus, en opérant successivement dans deux solvants, le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone, on pouvait espérer apporter une contribution à l'étude de l'effet du solvant sur la formation des complexes par liaison hydrogène.

Mesures physiques. — A l'aide de mesures de la polarisation diélectrique d'un grand nombre de solutions binaires puis ternaires, dont le principe a déjà été décrit [(3), (4)], nous avons déterminé la valeur de la

constante de formation et le moment dipolaire du complexe « pyrrole-cétone », successivement dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone.

Résultats expérimentaux (P, pyrrole; CH, cyclohexanone; CP, cyclopentanone) :

1° *Moments dipolaires de chacun des solutés :*

Soluté.	Solvant C_6H_{12}.	Solvant CCl_4.
P	1,79	1,80
CP	2,92	2,96
CH	3,09	3,15

2° *Moments dipolaires des complexes :*

Complexe.	Solvant C_6H_{12}.	Solvant CCl_4.
P—CP	3,92	3,96
P—CH	4,08	4,18

3° *Constantes d'association :*

Complexe.	Solvant C_6H_{12}.	Solvant CCl_4.
P—CP	$7,2 \pm 1,2$	$4,7 \pm 1,0$
P—CH	$9,4 \pm 1,2$	$2,1 \pm 0,5$

Interprétation. — 1° *Effet du solvant sur les cétones.* — On constate une augmentation de moment de 0,04 D lorsque le cyclopentanone passe du solvant cyclohexane au solvant tétrachlorure de carbone et une variation de 0,06 D pour le moment de la cyclohexanone, dans les mêmes conditions.

Ces écarts sont à la limite des incertitudes. Mais, si l'on ne retient que le sens des variations de moment, il est intéressant de noter que les cétones, comme les éthers oxydes [1], ont leur moment dipolaire faiblement accru en solution dans le tétrachlorure de carbone et, par analogie avec le cas des éthers oxydes, ce fait serait à relier à la formation éventuelle de complexes par transfert de charge « cétone-CCl_4 ».

2° *Configuration des complexes.* — La formation d'une liaison hydrogène X—H...Y s'accompagne généralement d'un accroissement, $\Delta\mu$, du moment de la liaison X—H. Par analogie avec le cas des complexes « pyrrole-oxyde » [1], on peut admettre que la molécule de pyrrole unie par liaison hydrogène à l'atome d'oxygène d'un groupement carbonyle voit son moment accru de $\Delta\mu = 0,4$ D, environ.

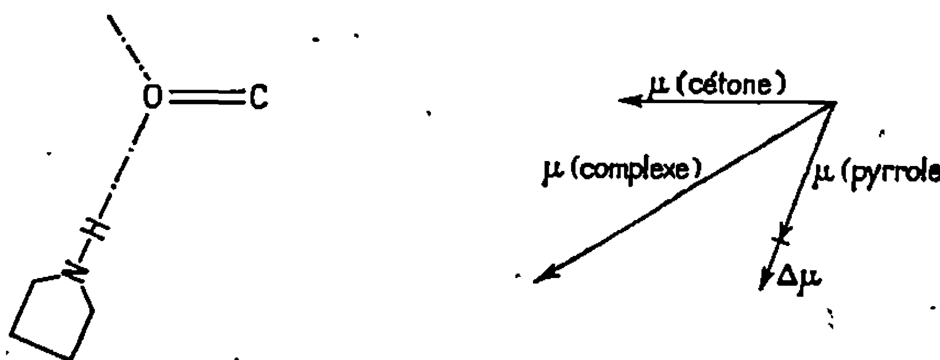
On peut alors calculer les valeurs de l'angle φ formé par les deux moments des molécules constituant le complexe.

Valeurs de l'angle φ.

Complexe.	Solvant C_6H_{12}.	Solvant CCl_4.
P—CP................	78 ± 10°	80 ± 10°
P—CH................	78 ± 10°	78 ± 10°

Les valeurs ci-contre, remarquablement voisines entre elles, montrent que les complexes « pyrrole-cétone » ont une géométrie bien définie, quelle que soit la cétone considérée et le solvant.

De plus, la valeur moyenne de φ, de l'ordre de 78 ± 10° reste assez peu différente de la valeur de 60° correspondante à un complexe où la liaison N—H du pyrrole se placerait suivant l'axe de l'une des orbitales



(hybridée sp^2) occupée par une des paires libres d'électrons de l'atome d'oxygène. Un résultat semblable a récemment été communiqué par Lumbroso et Bertin (²) à la suite d'une étude de complexes « pyrrole-acétone ».

3° *Effet du solvant sur les associations « pyrrole-cétone ».* — Toutes les valeurs de constantes d'association observées en solution dans le tétrachlorure de carbone se révèlent inférieures aux valeurs correspondant aux solutions cyclohexaniques. Cet effet, identique à celui déjà signalé pour les complexes « pyrrole-oxyde » (¹), pourrait être dû à une interaction par transfert de charge « cétone-tétrachlorure de carbone », qui, en se superposant à l'association par liaison hydrogène « pyrrole-cétone », réduirait la constante de formation de ces derniers complexes à une valeur apparente plus faible.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(¹) M. Veyret et M. Gomel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4506.
(²) D. M. Bertin et M. Lumbroso, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 181.
(³) M. Gomel, *Thèse*, Paris, 1963.
(⁴) D. Cleverdon, G. B. Collins et J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4499.

(Faculté des Sciences, Département de Chimie, avenue Moulay-Chérif, Rabat, Maroc.)

 C. R. Acad. Sc. Paris, t. 267 (1er juillet 1968).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système eau-butanol tertiaire.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des équilibres liquide-solide du système binaire eau-butanol tertiaire montre l'existence de deux hydrates. L'un à trois molécules d'eau, se décompose au cours d'une péritexie à — 6°. L'autre, cristallisé avec deux molécules d'eau, fournit une fusion congruente à + 0,7°C.

Les systèmes binaires eau-alcool ont rarement fait l'objet d'études approfondies, seuls les diagrammes eau-méthanol et eau-étanol ont été publiés [(1), (2)]. Parmi les quatre butanols, l'alcool tertiaire, seul, est totalement miscible à l'eau à l'état liquide (3); cette particularité nous a incités à établir le diagramme de phases du système H_2O-$(CH_3)_3COH$.

L'alcool est un produit « Prolabo R.P. » purifié par trois cristallisations fractionnées successives. On obtient par ce procédé le butanol anhydre sous formes de longues aiguilles transparentes. L'exploration de ce binaire a été conduite par mesure de solubilités et par analyse thermique directe à l'échauffement. Ces techniques ont souvent été décrites dans des publications antérieures [(4), (5)].

La figure rassemble les résultats et représente le diagramme des équilibres liquide-solide. La composition pondérale est portée en abscisses, la température centigrade en ordonnées.

Les phases solides intermédiaires qui se manifestent, sont stœchiométriques, ainsi que le montre l'étude calorimétrique des invariants. Elles répondent aux formules

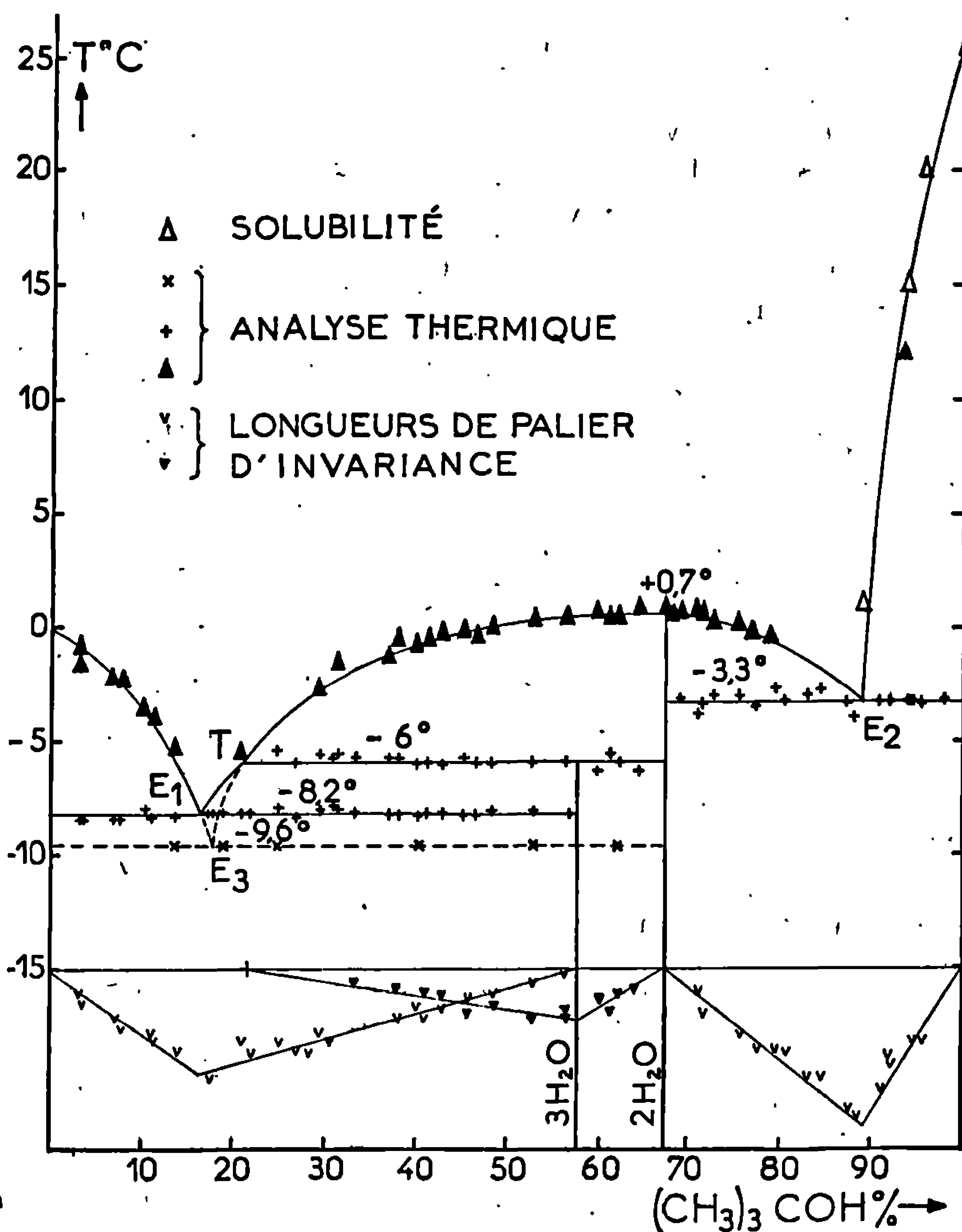


$$(CH_3)_3COH.3\,H_2O \quad \text{et} \quad (CH_3)_3COH.2\,H_2O.$$

Le trihydrate donne avec la glace une eutexie stable E_1 à — 8,2°C. Il se décompose à — 6°C en faisant place au dihydrate. De nombreux mélanges de compositions comprises entre 3,0 et 67,36 % ont permis de préciser cette péritexie de — 6°C. Ils ont été soumis à l'analyse thermique directe par échauffement après cristallisation et maintien à — 80°C. Le graphique calorimétrique de Tamman, construit en exploitant les paliers d'invariance de l'eutexie glace, s'annule pour la composition 57,84 % correspondant à celle d'un trihydrate. Ce graphique présente un maximum à 16,60 %, composition du liquide eutéetique E_1.

Le graphique de Tamman établi à partir des paliers d'invariance de la péritexie — 6°C confirme la composition du trihydrate pour laquelle il présente un maximum; il permet en outre de fixer la composition de la péritexie T : 21,20 % et celle du composé au profit duquel le trihydrate se décompose : 67,36 % (c'est un dihydrate).

Le dihydrate est la phase solide stable en équilibre avec les solutions saturées dans le domaine de composition s'étendant de 21,20 à 86 %. Il fond à + 0,7 ± 0,2°C. Le liquidus présente un dôme très aplati; les courbes d'analyse thermique obtenues dans cette région montrent donc des fins de fusion très nettes; c'est ce qui a permis de tracer avec une bonne précision les branches de liquidus relatives à cet hydrate.



La formule $(CH_3)_3COH.2\,H_2O$ déduite de l'étude calorimétrique de la péritexie — 6°C est confirmée par l'étude de l'eutexie E_2 qui se manifeste à — 3,3°C. L'examen des courbes d'analyse thermique fournies par des mélanges de composition comprise entre 67,36 et 100 % révèle l'existence d'un seul palier d'invariance à — 3,3°C.

Ce palier est suivi d'une fin de fusion à température bien définie pour les mélanges de composition comprise entre 67,56 et 89,1 %. Au-delà, les fins de fusion sont de moins en moins facilement repérables. Le graphique

de Tamman relatif à l'eutexie — 3,3°C, présente un maximum à la composition 89,1 % (celle du liquide eutectique E_2) et s'annule à 67,36 et 100 %, points figuratifs des deux phases solides en équilibre : le dihydrate et l'alcool anhydre.

Une eutexie métastable E_3 existe à — 9,6°C; on la rencontre sur les courbes d'analyse thermique de quelques mélanges de composition comprise entre 0 et 67,36 %. Elle apparaît lorsque le refroidissement rapide maintient le dihydrate à l'état métastable. Bien que le Tamman de cet invariant n'ait pu être établi, la composition du liquide E_3 (18 %) est déduite graphiquement en prolongeant la branche de la glace et celle du liquidus du dihydrate qui se coupent à la température de — 9,6°C.

Le butanol tertiaire pur fond à 25,5 ± 0,2°C. La branche de liquidus de l'alcool anhydre a été complétée par trois mesures de solubilités, la teneur en eau des prélèvements étant déterminée par la méthode de Karl Fisher.

Le tableau suivant rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme.

Nature de l'invariant.	T.(°C).	Composition pondérale $(CH_3)_3COH$ (%).	Réaction de l'équilibre invariant.
Eutexie E_1	—8,2	16,60	Liq. $E_1 \rightleftharpoons$ glace + trihydrate
Eutexie métastable E_3...	—9,6	18	Liq. $E_3 \rightleftharpoons$ glace + dihydrate
Péritexie T............	—6,0	21,20	Liq. T + dihydrate $\rightleftharpoons$ trihydrate
Fusion congruente du dihydrate.........	+0,7	67,36	
Eutexie E_2	—3,3	89,10	Liq. $E_2 \rightleftharpoons$ dihydrate + $(CH_3)_3COH$

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) G. Vuillard et M. Sanchez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1877.
(2) G. Vuillard et N. Satragno, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 384.
(3) R. Santi Palet, *J. Phys. et Colloïd Chem.*, 51, 1947, p. 837-859.
(4) L. Carbonnel, *Thèse*, Paris, série A, 3671, 17 avril 1961.
(5) Carbonnel, Cohen-Adad et Rollet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 413.

*(Laboratoire de Chimie P. C.,
Faculté des Sciences de Marseille-Luminy,
70, rue Léon-Lachamp, Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence d'une transformation polymorphique des molybdates de cobalt.* Note (*) de MM. **Philippe Courty, Jean Laugier,** Mmes **Jacqueline Nechtschein** et **Jacqueline Villaine**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude en chambre haute température du molybdate de cobalt décrit par G. W. Smith montre qu'il se transforme entre 350 et 400°C en une variété polymorphique, isomorphe de la phase molybdate de nickel haute température décrite par W. L. Larsen. La transformation inverse, qui n'est pas spontanément complète, peut être réalisée grâce à un broyage.

De nombreuses méthodes ont été appliquées pour synthétiser les molybdates de cobalt et de nickel, $NiMoO_4$ et $CoMoO_4$: réaction à l'état solide entre les oxydes en présence éventuellement d'un fondant [(1), (2)], oxydation d'alliages nickel-molybdène [(3), (4)] et, enfin, thermolyse de phases mixtes hydratées $MMoO_4, xH_2O$ bien définies [(5), (6)], préparées en précipitant une solution aqueuse de molybdate d'ammonium par un sel soluble de cobalt ou de nickel.

Cet ensemble de techniques conduit à deux types de phases anhydres $MMoO_4$ (M = Co, Ni), chacun d'eux constituant une série isomorphe pour les molybdates de cobalt et de nickel. La présente Note concerne le cas du molybdate de cobalt.

Le premier type de phase anhydre correspond à celui décrit par M. Gleiser, W. L. Larsen, R. Speiser et J. W. Spretnak (4), puis identifié par W. L. Larsen (7) à partir de monocristaux d'une phase isomorphe $Co_{0,83}Mn_{0,17}MoO_4$. Il s'agit d'une structure monoclinique à base centrée, de groupe spatial $C(2/m)$. L'étude bibliographique montre que cette phase a été préparée depuis par calcination de phases hydratées $MMoO_4, H_2O$, à des températures comprises entre 325 et 600°C [(6), (8)] sans que les auteurs aient fait un rapprochement avec le travail précédent. En effet, les diagrammes de diffraction X des produits ainsi obtenus correspondent parfaitement aux données de W. L. Larsen (7) et c'est la raison pour laquelle nous désignons cette phase par l'initiale de l'auteur (**L**-$CoMoO_4$).

Le deuxième type est celui étudié également sous forme monocristalline par G. W. Smith (2). L'analyse de son travail fait apparaître qu'il s'agit d'une structure monoclinique appartenant au même groupe d'espace que **L**-$CoMoO_4$ mais de paramètres différents. L'examen des diagrammes de diffraction X montre que cette phase, que nous appellerons **S**-$CoMoO_4$, avait été observée en mélange avec **L**-$CoMoO_4$ par F. Corbet et Ch. Eyraud (6), puis par P. Ricol (8) dans le produit de la calcination à 800°C de phases $CoMoO_4, xH_2O$ de type A (8).

On savait depuis les travaux de A. P. Young et C. M. Schwartz (9) qu'il existait une transformation polymorphique réversible, entre **S**-M MoO_4

(M = Co, Ni) et une structure de type wolframite, cette transformation étant provoquée par chauffage sous 60 kbars à 900°C.

Mais l'existence d'un polymorphisme entre L- et S-$MMoO_4$ (M = Co, Ni) restait douteuse : si un certain nombre d'arguments convaincants avaient été avancés en sa faveur par W. L. Larsen (7) dans le cas de $NiMoO_4$ et de $Co_{0,83}Mn_{0,17}MoO_4$, Y. Trambouze (10) suggérait le résultat contraire dans le cas de $CoMoO_4$.

Nous avons réalisé une étude préliminaire de deux échantillons L- et S-$CoMoO_4$ purs, à la microsonde de Castaing. Dans ces deux cas, le rapport atomique Co/Mo est identique à la précision des mesures près (2/100), et reste constant en tout point des échantillons.

Un échantillon polycristallin de la phase S-$CoMoO_4$, obtenu par calcination à 950°C de la phase hydratée $CoMoO_4$, xH_2O type A (6), a fait l'objet d'une étude radiocristallographique à température ambiante, puis à des températures variables dans une chambre haute température « Unicam », l'échantillon étant placé dans un capillaire en quartz.

Ces expériences ont montré que la phase S-$CoMoO_4$ ainsi préparée, dont les raies de diffraction coïncident parfaitement en intensité et en nombre avec les données de G. W. Smith, se transforme totalement en phase L-$CoMoO_4$ à une température T_t comprise entre 350 et 400°C. La transformation inverse se produit avec un certain retard, habituel dans la plupart des phénomènes de polymorphisme, et le produit obtenu après un refroidissement effectué à partir d'une température initiale inférieure ou égale à 450°C est constitué de la phase L-$CoMoO_4$. Cependant, la transformation inverse se produit partiellement pour des refroidissements effectués à partir de températures supérieures ou égales à 550°C. On a observé, de plus, que la transformation en S-$CoMoO_4$ peut, dans les deux cas, être rendue totale par une simple trituration mécanique de l'échantillon.

La phase L-$CoMoO_4$ peut donc être isolée, soit par calcination d'une phase hydratée $CoMoO_4$, xH_2O à une température comprise entre 325 et 600°C, soit encore par calcination d'une phase S-$CoMoO_4$ à une température légèrement supérieure à T_t, mais cependant inférieure à 450°C.

L-$CoMoO_4$ préparée suivant la deuxième méthode est très instable, puisqu'un simple broyage provoque quantitativement le retour à l'état S-$CoMoO_4$ initial : elle contient probablement des sites potentiels de germination de la phase S- dont elle est issue.

Cette hypothèse est renforcée par le fait suivant : une phase L-$CoMoO_4$ pure, préparée suivant la première méthode, se transforme plus difficilement en S- après refroidissement. Or, l'analyse des résultats de W. L. Larsen (7) et de F. Corbet et Ch. Eyraud (6) montre que, dès 325°C, $CoMoO_4$, xH_2O type A (6) donne directement naissance à L-$CoMoO_4$. La phase L-$CoMoO_4$ ainsi préparée ne contient pas de sites potentiels de germination de la phase S-, et ce n'est que par des calcinations à une

température inférieure à T_t, suivies de broyages, que l'on peut rendre cette transformation totale et obtenir finalement **S**-$CoMoO_4$.

Il résulte des expériences rapportées ici, dont les résultats se rapprochent de ceux obtenus par W. L. Larsen pour $NiMoO_4$, que la phase **L**-$CoMoO_4$ est bien une variété polymorphique de **S**-$CoMoO_4$; la transformation **S** → **L** se produit entre 350 et 400°C, elle s'accompagne d'un effet endothermique visible en analyse thermique différentielle, déjà observé (7), la transformation inverse **L** → **S** se produit de manière spontanée mais non quantitative pour des refroidissements effectués à partir de températures initiales élevées, elle peut être rendue totale par une simple trituration mécanique de l'échantillon.

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) H. Schultz, *Ann. Chem.*, 126, 1863, p. 50.
(2) G. W. Smith et V. A. Ibers, *Act. Cryst.*, 19, 1965, p. 269.
(3) S. S. Brenner, *J. Electroch. Soc.*, 102, 1955, p. 7.
(4) M. Gleiser, W. L. Larsen, R. Speiser et J. W. Spretnak, *A. S. T. M. Spec. Tech. Publ.*, 171, 1955, p. 65.
(5) A. Coloriano, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 50, 1888, p. 451.
(6) F. Corbet et Ch. Eyraud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 571.
(7) W. L. Larsen, *Ph. D. Thesis*, The Ohio St. Univ., 1956.
(8) P. Ricol, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3125.
(9) A. P. Young et C. M. Schwartz, *Science*, 141, 1963, p. 348.
(10) Y. Trambouze, Y. Coleuille et Tran Huu The, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 497.

(*Institut Français du Pétrole,*
Département de Recherche, et Section de Métallurgie
du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Potentiels d'oxydation et potentiels d'ionisation de quelques dérivés phénylés du thiazole.* Note (*) de Mme **Jane-Marie Bonnier**, M. **Roger Arnaud** et Mme **Monique Maurey-Mey**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Mesure des potentiels d'oxydation de demi-vague $E_{1/2}$ des dérivés phénylés du thiazole. Détermination par deux méthodes approchées, spectroscopie d'une part et calcul selon la méthode de Hückel d'autre part, du potentiel d'ionisation de ces composés. Mise en évidence d'une relation linéaire entre $E_{1/2}$ et le potentiel d'ionisation déterminé à partir de l'étude des complexes par transfert de charge.

Au cours de l'étude des complexes par transfert de charge obtenus à partir des dérivés phénylés du thiazole ([1]), nous avons déterminé les potentiels d'ionisation de ces composés. A notre connaissance, nous n'avons pas rencontré dans la littérature de données relatives à la détermination par spectrométrie de masse des potentiels d'ionisation du thiazole et de ses dérivés. Seuls les potentiels d'ionisation du thiazole et de quelques dérivés ont été récemment calculés par Metzger et coll. ([2]) selon une méthode du type Pariser-Parr. Il s'avère que la détermination expérimentale des potentiels d'ionisation de ces composés thiazoliques est souvent délicate, surtout s'il s'agit de composés de masse moléculaire élevée. Il apparaît à la suite des travaux effectués à ce sujet dans le laboratoire ([3]) que les valeurs expérimentales de l'énergie d'ionisation sont entachées d'une grande imprécision et que, par conséquent, il n'est pas possible de rendre compte de la variation de l'énergie d'ionisation pour une série de composés. Nous avons donc approché ces grandeurs par trois méthodes différentes : oxydation par voie électrochimique, étude spectroscopique effectuée sur « la bande de transfert » des complexes moléculaires et calculs théoriques selon la méthode de Hückel.

Détermination expérimentale. — 1° *Potentiels d'oxydation* $E_{1/2}$. — L'oxydation a été faite dans l'acétonitrile additionné de $ClO_4^-Li^+$ à la concentration 0,1 M sur une électrode de platine avec, comme électrode de référence, le système redox Ag/Ag^+ à la concentration 10^{-2}M ([4]). Pour le bis (biphénylyl)-2,4 thiazole, la détermination de $E_{1/2}$ est peu précise étant donné la faible solubilité de ce composé dans l'acétonitrile. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.

2° *Étude des complexes par transfert de charge.* — Nous avons mesuré récemment l'énergie de la bande de transfert de charge $h\nu_{CT}$ des différents complexes résultants de l'interaction entre les dérivés phénylés du thiazole et le tétracyanoéthylène ([1]). Briegleb et Czekalla ([5]) ont montré que cette énergie $h\nu_{CT}$ et le potentiel d'ionisation I_D du donneur sont liés par la relation

$$(a) \qquad h\nu_{CT} = I_D - C_1 + \frac{C_2}{I_D - C_1},$$

$C_1 = E_A - E_C + W_0$; E_A, électroaffinité de l'accepteur; E_C, énergie coulombienne; W_0, énergie de l'état fondamental du complexe;

$C_2 = \beta_0^2 - \beta_1^2$; β_0 et β_1 étant respectivement les intégrales d'échange et de recouvrement des états fondamental et excité du complexe.

Pour un même accepteur et pour une série de donneurs voisins, C_1 et C_2 peuvent être considérés comme constants. Briegleb [6] a proposé dans le cas où l'accepteur utilisé est le tétracyanoéthylène, les valeurs respectives de 6,1 et 0,54 eV pour C_1 et C_2. Les potentiels d'ionisation I_D ainsi obtenus sont portés dans le tableau I. Bien que la courbe représentée par l'équation (*a*) ne soit pas une droite, Mulliken et Person [7], dans une étude comparée des différentes équations reliant $h\nu_{CT}$ et I_D ont montré que cette courbe s'incurvait seulement en dehors des valeurs généralement observées de I_D ($I_D < 6$ eV). Dans le cas des complexes moléculaires faibles (I_D compris dans l'intervalle 7-12 eV) et compte tenu des erreurs expérimentales, la courbe représentant l'équation (*a*) dans la région 7-12 eV se confond pratiquement avec une droite qui répond dans notre cas à l'équation

$$(b) \qquad h\nu_{CT} = 0,904\, I_D - 5,023.$$

La droite représentant l'équation (*b*) est représentée sur la figure 1. Nous remarquons que cette relation est analogue à celles établies par Kuroda [8] et Voigt et Reid [9] pour les systèmes hydrocarbures aromatiques-tétracyanoéthylène.

TABLEAU I.

	$h\nu_{CT}$.	$E_{1/2}$ (V).	I_D (eV).	I_H (eV).
Thiazole	2,959	1,980	8,86	8,80
Phényl-2 thiazole	2,522	1,475	8,39	8,32
Phényl-4 thiazole	2,423	1,380	8,27	8,29
Phényl-5 thiazole	2,456	1,410	8,31	8,21
Diphénylyl-2,4 thiazole	2,157	1,115	7,97	8,06
Diphényl-2,5 thiazole	2,139	1,185	7,94	7,96
Diphényl-4,5 thiazole	2,363	1,365 (*)	8,20	7,91
Triphényl-2,4,5 thiazole	2,024	1,230	7,80	7,76
Phényl-2 biphénylyl-4 thiazole	2,034	1,030 (*)	7,82	7,77
Phényl-4 biphénylyl-2 thiazole	2,103	1,070 (*)	7,89	7,90
Bis-(biphénylyl)-2,4 thiazole	2,001	$\simeq 1$	7,78	7,73

(*) La précision de $E_{1/2}$ est de $\pm$ 0,005 V.

3° *Calculs selon la méthode de Hückel.* — Il existe, dans la série des hydrocarbures aromatiques, une relation linéaire entre les potentiels d'ionisation mesurés et le coefficient x_i de la plus haute orbitale occupée [10]. Nous avons admis que cette relation restait valable dans le cas des dérivés phénylés du thiazole, la connaissance de x_i nous permettant de calculer le potentiel d'ionisation I_H :

$$(c) \qquad I_H = (3,14 \pm 0,24)\, x_i + (6,24 \pm 0,10).$$

Les paramètres employés pour le calcul des coefficients x_i ont été décrits par ailleurs ([1]). Les valeurs de I_H calculées à partir de la relation (c) sont résumées dans le tableau I.

L'examen des résultats montre que l'accord est satisfaisant entre les valeurs des potentiels calculés I_H et des potentiels mesurés I_D.

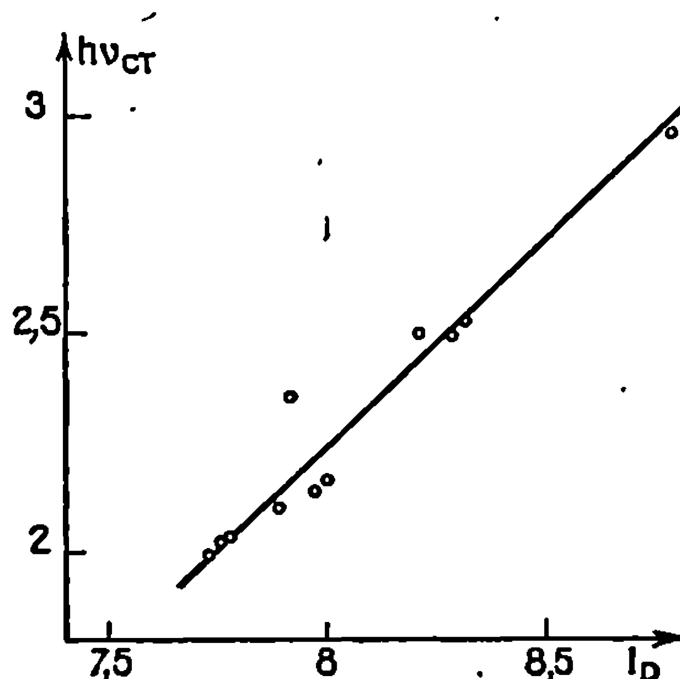


Fig. 1.

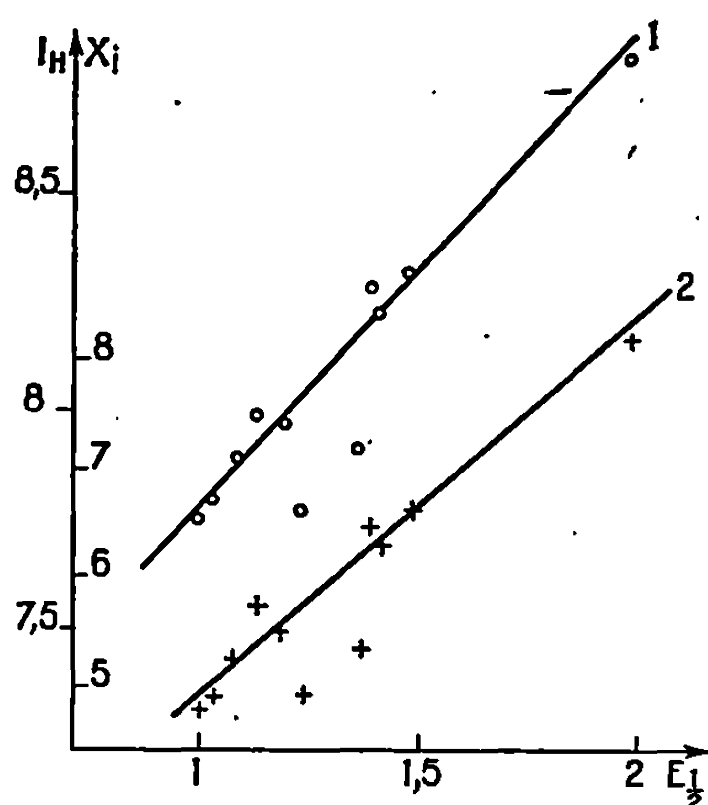


Fig. 2.

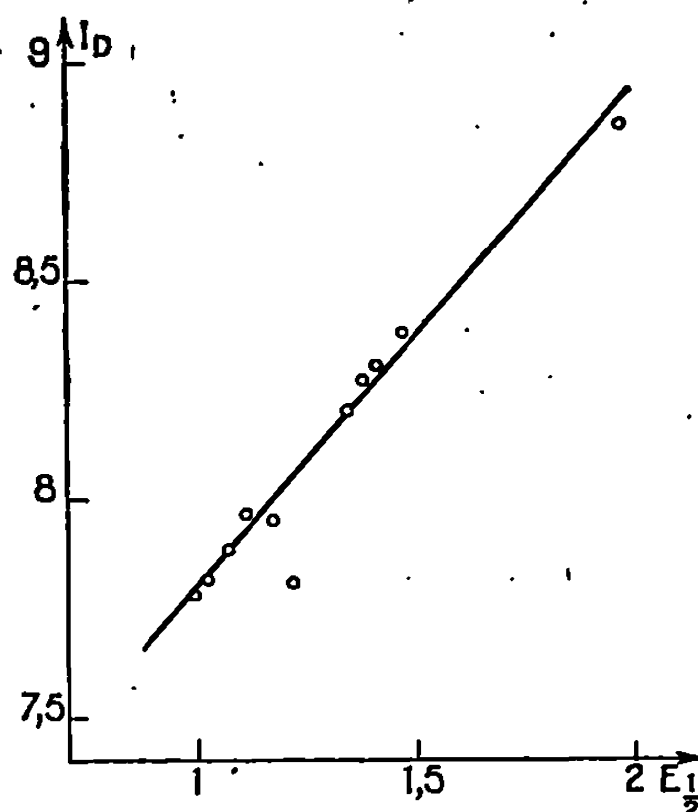


Fig. 3.

Le potentiel d'ionisation du thiazole mesuré par spectrométrie de masse (9,3 eV) ([3]) est toutefois supérieur à celui que nous avons obtenu. Nous signalerons également que les valeurs obtenues pour le thiazole par un calcul du type S. C. F. suivant la méthode de Pariser-Parr sont également plus élevées.

Nous avons, afin de comparer l'ordre dans lequel se placent les composés étudiés, représenté graphiquement la variation des potentiels d'ionisation calculés en fonction des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ (*fig.* 2, droite 1), et la variation du coefficient de la plus haute orbitale occupée en fonction de $E_{1/2}$ (*fig.* 2, droite 2). L'accord n'est pas très satisfaisant.

L'accord entre les potentiels mesurés par spectroscopie et les $E_{1/2}$ est beaucoup plus satisfaisant (*fig.* 3), exception faite pour le triphényl-2,4,5 thiazole.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) J.-M. BONNIER et R. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 243.
(2) R. PHAN TAN LUU, L. BOUSCASSE, E.-J. VINCENT et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3823.
(3) M. GELUS, *Thèse de Doctorat d'État*, 1967.
(4) V. A. PLESKOV, *J. Phys. Chem. U. R. S. S.*, 22, 1948, p. 3351.
(5) G. BRIEGLEB et J. CZEKALLA, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 6.
(6) G. BRIEGLEB, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer Verlag, Berlin, 1961.
(7) R. S. MULLIKEN et W. B. PERSON, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 13, 1962, p. 107.
(8) H. KURODA, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 457.
(9) E. M. VOIGT et C. REID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3930.
(10) M. E. WACKS et W. M. DIBELER, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1557.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Grenoble,*
B. P. n° 22, *Saint-Martin-d'Hères, Isère*
et *Laboratoire d'Électrochimie organique et analytique,*
Centre d'Études nucléaires,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés électroniques des alliages* Bi-Sb *à faible taux d'antimoine.* Note (*) de Mme **Éliane Dupart**, MM. **André Marchand** et **Joël W. Mc Clure** (1), transmise par M. Adolphe Pacault.

Nous avons présenté, dans une Note précédente (1), la première partie d'un travail d'ensemble destiné à préciser la structure des bandes d'énergie électronique des alliages Bi_{1-x} Sb_x. Nous y exposions les résultats expérimentaux relatifs au diamagnétisme et à la résistivité électrique, dans le cas où x est compris entre 0,06 et 0,15.

L'anisotropie diamagnétique présentant, à 77°K, un maximum pour $x = 0,10$, nous avons poursuivi ce travail en étudiant plus particulièrement les trois solutions solides monocristallines correspondant à $x = 0,08$, 0,10 et 0,12. Nous avons d'abord mesuré à 77°K, en fonction du champ magnétique [parallèle à l'axe ternaire (3)] leur coefficient de Hall R et leur magnétorésistance transverse $\Delta\rho/\rho$. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 1 et 2.

Tableau I.

$Bi_{0,92}Sb_{0,08}$			$Bi_{0,90}Sb_{0,10}$			$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$		
T (°K).	$\frac{\Delta\rho}{\rho}$.	R (cm³.c⁻¹).	T (°K).	$\frac{\Delta\rho}{\rho}$.	R (cm³.c⁻¹).	T (°K).	$\frac{\Delta\rho}{\rho}$.	R (cm³.c⁻¹).
295	0,21	0,030	299	0,20	0,0162	295	0,20	0,015
183	1,90	0,160	299	0,27	0,0175	233	0,40	0,070
151	3,55	0,300	188	1,99	0,085	197	0,90	0,095
137	5,30	0,450	172	1,73	0,102	165	1,60	0,145
118	6,45	0,400	167	2,42	0,140	145	2,15	0,185
106	9,35	0,620	156	2,96	0,195	135	2,80	0,210
83	12,81	1,370	150	3,36	0,225	123	3,80	0,270
77	15,62	1,670	136	4,22	0,295	83	11,00	0,700
77	18,02	1,710	130	5,00	0,265	77	41,50	1,990
			101	8,30	0,660			
			85	15,27	1,485			
			77	33,40	4,055			
			77	36,20	4,520			

Nous avons ensuite étudié, dans un champ de 11200 G, la variation de R et de $\Delta\rho/\rho$ en fonction de la température, entre 77 et 300°K. Les données expérimentales obtenues sont réunies dans le tableau I.

Nous avons procédé à l'analyse de cet ensemble de résultats concernant les propriétés électriques, magnétiques et galvanomagnétiques, en utilisant le modèle de bandes proposé par Jain ([4]), après y avoir introduit quelques simplifications destinées à réduire le nombre de paramètres. Nous avons

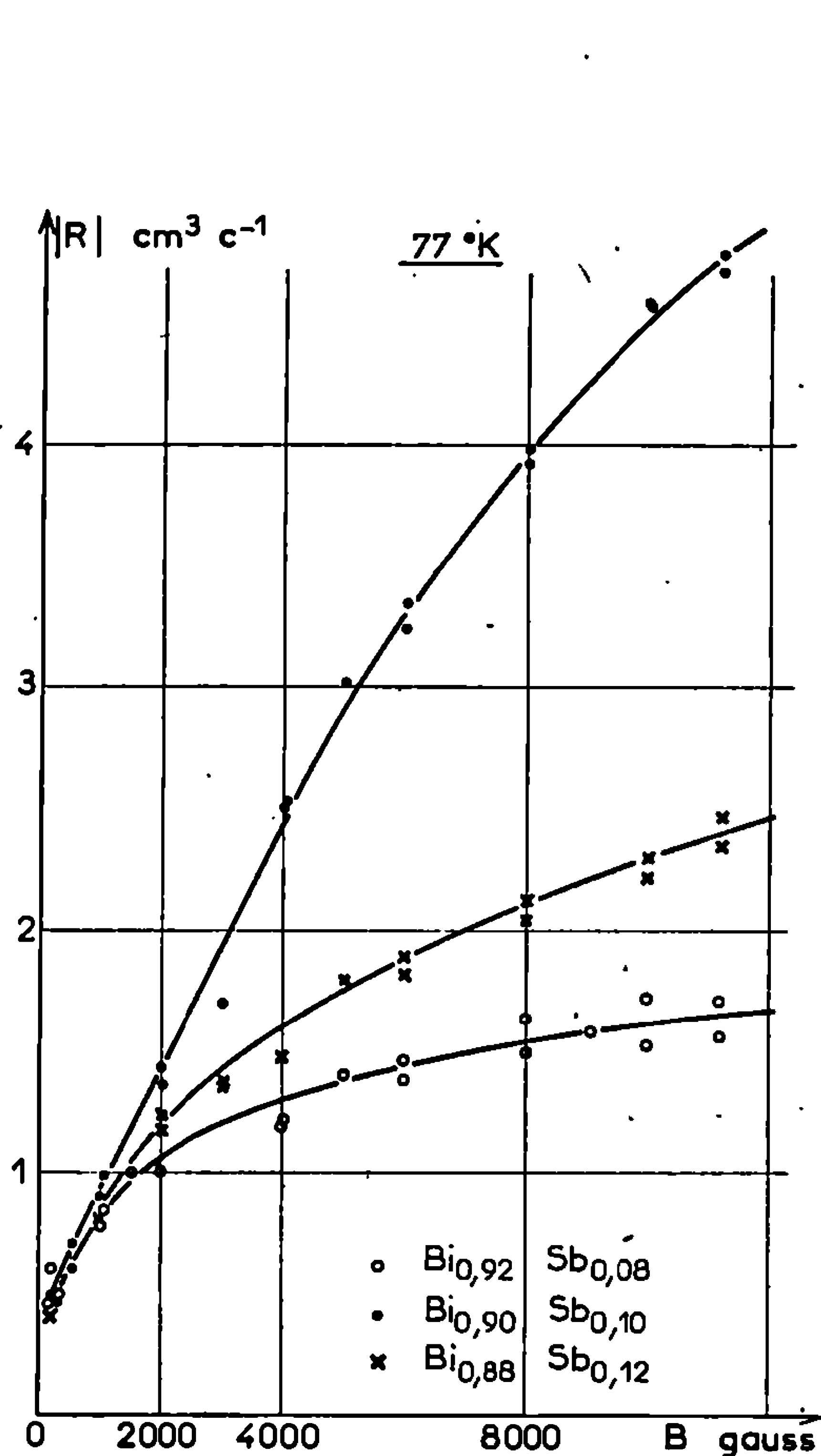


Fig. 1.

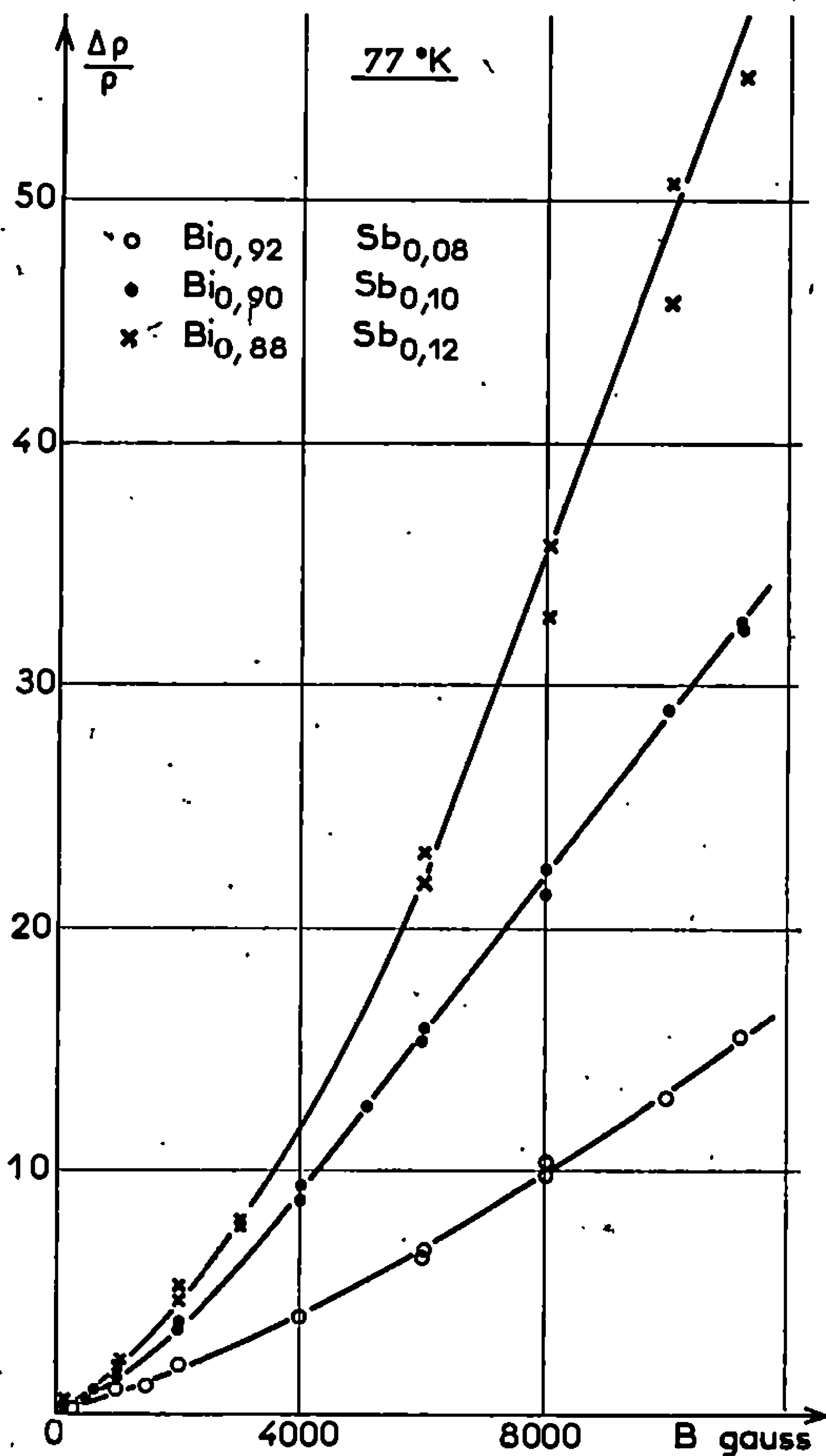


Fig. 2.

Fig. 1. — Alliages à 8, 10 et 12 % d'antimoine : Coefficient de Hall mesuré à 77°K en fonction du champ magnétique (parallèle à l'axe ternaire).

Fig. 2. — Alliages à 8, 10 et 12 % d'antimoine : Magnétorésistance transverse mesurée à 77°K en fonction du champ magnétique (parallèle à l'axe ternaire).

admis en particulier que la mobilité μ_e des électrons est égale à celle des « trous légers ». Nous avons ainsi obtenu à 77°K, pour les nombres de porteurs de charges n_e (électrons), n_{tl} (« trous légers »), n_{TL} (« trous lourds » (et pour leurs mobilités μ_e et μ_{TL} les valeurs rassemblées dans le tableau II, où A est un facteur (compris sans doute entre 2 et 4) dû

à l'anisotropie des surfaces d'énergie constante des trous légers et des électrons

La mobilité μ_e est une fonction décroissante de la température comme le montre la figure 3. Les courbes représentant les variations de $\log(n_e + n_{ll})$

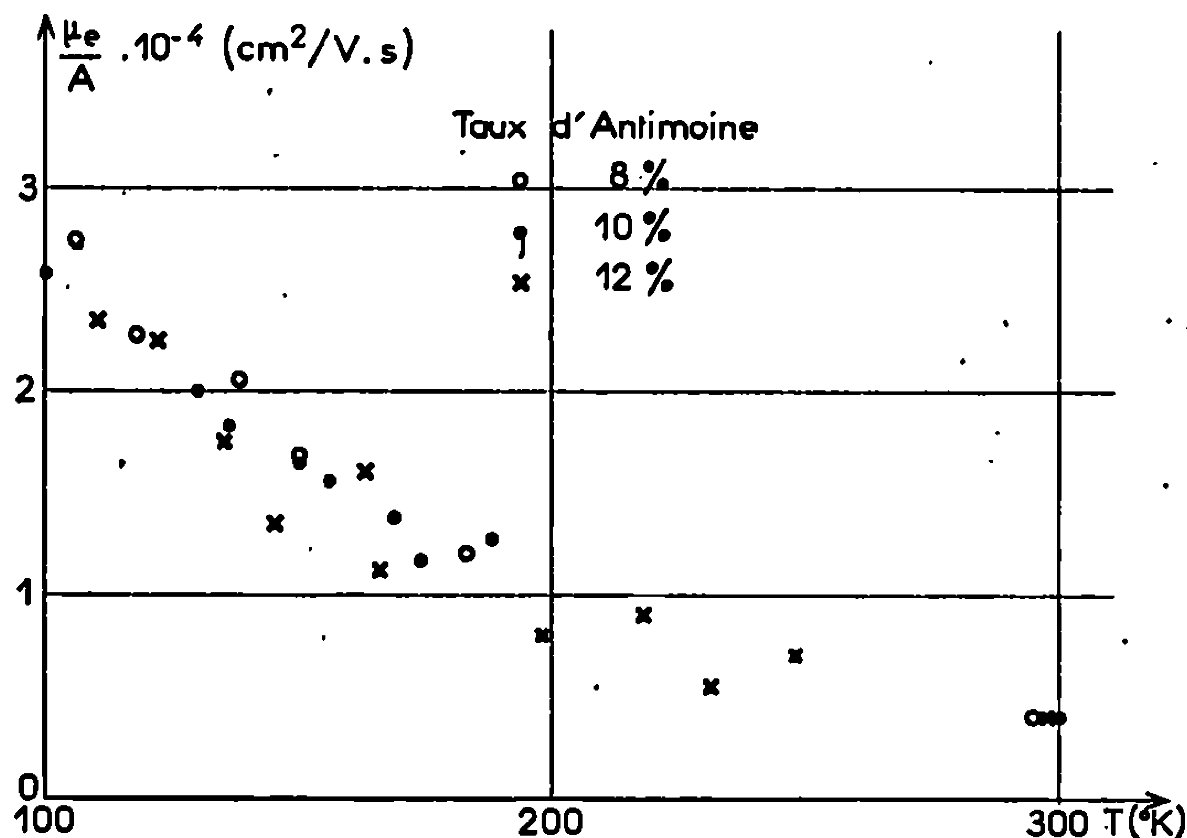


Fig. 3. — Variation thermique de la mobilité des électrons.

et de $\log n_{TL}$ en fonction de l'inverse $1/T$ de la température sont sensiblement linéaires et les énergies d'activation correspondantes varient, suivant le taux d'antimoine, de 0,035 à 0,040 eV $(n_e + n_{ll})$ et de 0,05 à 0,09 eV (n_{TL}).

TABLEAU II.

	Taux d'antimoine (%).		
	8.	10.	12.
$10^{-16} n_e$ (par cm³)	$\frac{18,1}{A} + 3,75$	$\frac{15}{A} + 1,75$	$\frac{16,1}{A} + 1,95$
$10^{-16} n_{ll}$ (par cm³)	$\frac{18,1}{A} - 3,75$	$\frac{15}{A} - 1,75$	$\frac{16,1}{A} - 1,95$
$10^{-16} n_{TL}$ (par cm³)	6,25	–	3,75
$10^{-4} \mu_e$ (cm²/V.s)	5 A	8 A	10 A
$10^{-4} \mu_{TL}$ (cm²/V.s)	1	–	1,43

L'interprétation du diamagnétisme permet de montrer que la largeur de la bande interdite est comprise entre 0,02 et 0,03 eV, et que le niveau de Fermi s'abaisse quand le taux d'antimoine augmente.

Le comportement particulier de l'échantillon contenant 10 % d'antimoine paraît lié à la présence d'impuretés et à un abaissement corrélatif du niveau de Fermi.

La description du modèle utilisé et l'analyse détaillée des résultats expérimentaux feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 24 juin 1968.
(1) Professeur associé (1967-1968) à la Faculté des Sciences de Bordeaux.
(2) E. DUPART et A. MARCHAND, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1402.
(3) Rappelons que le réseau cristallin de ces alliages est rhomboédrique.
(4) A. L. JAIN, *Phys. Rev.*, 114, 1969, p. 1518.

(*Institut de Magnétochimie du C. N. R. S.,
« Brivazac », Pessac, Gironde.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Évaluation de la précision de l'estimation des paramètres d'un modèle théorique non linéaire.* Note (*) de MM. **Guy-Marie Côme** et **François Baronnet**, présentée par M. Maurice Letort.

Lors de l'estimation des paramètres d'un modèle par la méthode des moindres carrés, l'évaluation de la précision avec laquelle les estimateurs sont obtenus nécessite le calcul, généralement laborieux, de la matrice des covariances.

On propose une méthode simple d'obtention d'intervalles de confiance individuels approchés des paramètres.

Les méthodes décrites sont applicables, en particulier, à l'estimation de paramètres cinétiques d'une pyrolyse fortement auto-inhibée.

Un problème fréquemment rencontré en Physicochimie est l'ajustement de courbes théoriques et expérimentales; après avoir effectué un certain nombre d'observations, on désire vérifier que tel ou tel modèle est susceptible de rendre compte des résultats expérimentaux; on souhaite, en outre, déterminer les valeurs des paramètres du modèle, ainsi que la précision avec laquelle ceux-ci sont estimés ([1]).

Étant donné :

— une série d'*observations* $y_u (u = 1, \ldots, n)$ d'une certaine grandeur expérimentale;

— $\vec{x}_u$ un vecteur ayant pour r composantes $x_{1u}, \ldots, x_{ru}$ les *variables d'état* du système considéré;

— $\vec{a}$ un vecteur ayant pour composantes les p *paramètres* $a_1, \ldots, a_p$ inconnus du modèle théorique;

— $\bar{y}_u = f(\vec{x}_u, \vec{a}^*)$ la série des valeurs théoriques moyennes correspondant aux observations y_u, où $\vec{a}^*$ désigne la valeur « réelle » inconnue du vecteur des paramètres;

— e_u l'erreur aléatoire de *moyenne nulle* associée à l'observation y_u (il s'agit donc de mesures faites *sans erreurs systématiques*), et vérifiant une certaine distribution statistique;

il résulte que l'on peut écrire

$$y_u = f(\vec{x}_u, \vec{a}^*) + e_u \qquad (u = 1, \ldots, n).$$

Remarquons que, dans le cas général, $f(\vec{x}_u, \vec{a})$ est une *relation fonctionnelle.* Le modèle est dit linéaire si la fonction f est linéaire par rapport aux paramètres $a_1, \ldots, a_p$; sinon le modèle est dit *non linéaire* ([2]).

Les problèmes essentiels qui se posent alors sont les suivants :

1° trouver des estimateurs des paramètres du modèle;

2° juger de la qualité de l'adaptation des résultats théoriques et expérimentaux et par là-même de la validité du modèle proposé;

3° chiffrer la précision des estimateurs obtenus.

1. Estimation des paramètres. — Il s'avère que, dans de nombreux cas, les erreurs expérimentales sont indépendantes, distribuées normalement, de même écart-type σ_0 et centrées sur O [3]; il s'agit alors de mesures d'égale précision et sans erreurs systématiques. On peut montrer que, dans ces conditions, il est possible d'obtenir les estimateurs $\tilde{a}_1, \ldots, \tilde{a}_p$ des paramètres, correspondant au maximum de la fonction de vraisemblance, par la méthode des moindres carrés [4]. Cette méthode consiste à chercher le minimum de la *fonction objet* ou *critère de performance* :

$$S(\vec{a}) = \sum_{u=1}^{n} [y_u - f(\vec{x}_u, \vec{a})]^2.$$

L'obtention du minimum de $S(\vec{a})$ fournit simultanément les estimateurs $\tilde{a}_1, \ldots, \tilde{a}_p$.

La recherche du minimum d'une fonction de plusieurs variables peut être abordée par de nombreuses méthodes [5]. L'emploi de telle ou telle d'entre elles, semble être, du moins actuellement, affaire de cas particuliers.

2. Qualité de l'ajustement. — Il est possible de juger de la qualité de l'ajustement des résultats théoriques et expérimentaux au moyen d'un test de Fisher unilatéral de comparaison de la variance d'erreur résiduelle et de la variance d'erreur expérimentale [6]. Nous admettrons que le résultat du test est satisfaisant; le modèle peut alors être considéré comme compatible avec les résultats expérimentaux.

3. Précision des estimateurs. — Ayant déterminé des estimateurs des paramètres du modèle, il est au moins aussi important de savoir quelle confiance on peut placer dans les estimateurs obtenus.

Si l'erreur commise sur une grandeur g obéit à une loi normale, la quantité

$$\frac{[g - \mathrm{E}g]}{s_g},$$

où s_g est un estimateur de l'écart-type de g à ν degrés de liberté, et $\mathrm{E}g$ l'espérance mathématique de g, suit la loi de distribution de Student à ν degrés de liberté. On peut alors former l'intervalle de confiance individuel

$$\tilde{g} \pm t_\alpha(\nu)\, s_g$$

qui recouvre le paramètre mesuré $\mathrm{E}g$ avec la probabilité α; $t_\alpha(\nu)$ est la valeur du t de Student à ν degrés de liberté, au seuil α; $\tilde{g}$ est un estimateur de g.

Si la grandeur g est une fonction connue des paramètres du modèle, par exemple :

$$g = \mathrm{G}(a, b),$$

la loi de propagation des erreurs permet de calculer la variance σ_g^2 de g par

$$\sigma_g^2 = \left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial a}\right)^2 \sigma_a^2 + 2\left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial b}\right)\sigma_{ab} + \left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial b}\right)^2 \sigma_b^2.$$

Ces calculs nécessitent donc la détermination préalable de la matrice des covariances du vecteur $\vec{a}$, de terme général :

$$\sigma_{ij} = \mathrm{E}(a_i - \mathrm{E}a_i)(a_j - \mathrm{E}a_j).$$

Bien que différents procédés soient applicables ([7]), l'obtention de cette matrice s'avère généralement laborieuse. De plus, si plusieurs paramètres estimés simultanément sont fortement corrélés, les intervalles de confiance individuels ainsi déterminés rendent compte de la précision de l'estimation des paramètres de façon moins satisfaisante que les régions de confiance.

Pour ces deux raisons, nous avons été amenés à suggérer un procédé simple d'obtention d'intervalles de confiance *individuels approchés*, lorsque l'estimation des paramètres a été effectuée par la méthode des moindres carrés.

La généralisation de la notion d'intervalle de confiance au cas de plusieurs paramètres conduit à celle de région de confiance, qui est dans l'espace des paramètres, la région renfermant la valeur « réelle » des différents paramètres avec une certaine probabilité. Beale ([8]) a montré qu'une région de confiance approximative, au seuil α, est définie par les valeurs de $\vec{a}$ qui vérifient l'équation

$$\mathrm{S}(\vec{a}) = \mathrm{S}(\vec{\tilde{a}})\left[1 + \frac{p}{n-p}\mathrm{F}_\alpha(p, n-p)\right],$$

où $\mathrm{S}(\vec{\tilde{a}})$ est la valeur des « moindres carrés », p le nombre de paramètres estimés, n le nombre d'observations expérimentales, $\mathrm{F}_\alpha(p, n-p)$ la distribution de Fisher à p et $n-p$ degrés de liberté, au niveau de probabilité $1-\alpha$.

On calcule alors les différentes quantités

$$\mathrm{S}_j = \mathrm{S}(\tilde{a}_1, \tilde{a}_2, \ldots, \tilde{a}_{j-1}, \beta_j \tilde{a}_j, \tilde{a}_{j+1}, \ldots, \tilde{a}_p),$$

j variant de 1 à p et les β_j étant des nombres positifs convenablement choisis. On en déduit les valeurs des quantités

$$\mathrm{F}_j = \frac{n-p}{p}\,\frac{\mathrm{S}_j - \mathrm{S}(\vec{\tilde{a}})}{\mathrm{S}(\vec{\tilde{a}})} \qquad (j = 1, \ldots, p).$$

On cherche dans les tables de la distribution de Fisher la valeur de α, si elle existe, pour laquelle on a

$$\mathrm{F}_\alpha(p, n-p) = \mathrm{F}_j.$$

En tenant compte de l'équation approchée des régions de confiance, ceci revient à déterminer la longueur du segment qui joint le point de coordonnées $(\tilde{a}_1, \ldots, \tilde{a}_{j-1}, \tilde{a}_j, \tilde{a}_{j+1}, \ldots, \tilde{a}_p)$ au point de coordonnées $(\tilde{a}_1, \ldots, \tilde{a}_{j-1}, \beta_j\tilde{a}_j, \tilde{a}_{j+1}, \ldots, \tilde{a}_p)$ situé sur l'ellipsoïde de confiance approché, au seuil de probabilité $1-\alpha$. En d'autres termes, ceci permet de donner

une signification à une variation de $100|\beta_j - 1|\%$ de l'un quelconque des paramètres, analogue à celle d'un intervalle de confiance. Les longueurs des segments ainsi déterminées diffèrent de celles des demi-axes de l'ellipsoïde de confiance; il convient, par conséquent, de ne pas accorder à la méthode indiquée une signification trop absolue. Il résulte de l'analyse de Beale ([8]) que ces considérations sont d'autant plus rigoureuses que le modèle est proche de la linéarité. Il faut noter également que la présence d'une arête sur la surface des « moindres carrés », au voisinage de son minimum, rendrait illusoire l'évaluation précédente de la précision des estimateurs.

Il est possible d'appliquer les méthodes décrites à de nombreux types de problèmes physicochimiques. Nous les avons utilisées en particulier pour estimer les paramètres cinétiques d'une pyrolyse fortement auto-inhibée (exemple du néopentane); les résultats obtenus sont confirmés par des résultats indépendants [([7]), ([9])].

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) T. I. PETERSON, *Chem. Eng. Se.*, 17, 1962, p. 203.
(2) D. W. MARQUARDT, *Chem. Eng. Progr.*, 55 (6), 1959, p. 65.
(3) Y. V. LINNIK, *La méthode des moindres carrés*, Dunod, Paris, 1963.
(4) W. G. HUNTER, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 6, 1967, p. 461.
(5) D. J. WILDE et C. S. BEIGHTLER, *Foundations of optimization*, Prentice-Hall, London, 1967.
(6) G. E. P. BOX et G. A. COUTIE, *Proc. Instr. Elec. Engrs.*, 103 B, Supplements 1-3, 1956, p. 100.
(7) G. M. CÔME, 2e *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Nancy, 1968.
(8) E. M. L. BEALE, *J. Roy. Stat. Soc.*, 22 B, 1960, p. 41.
(9) F. BARONNET, Résultats non encore publiés.

(Laboratoire de Chimie générale,
E. R. A. n° 136 *du C. N. R. S.,*
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Application de la méthode de double impulsion potentiostatique à l'étude cinétique des systèmes électrochimiques.* Note (*) de MM. **Jean Amosse, Jacques Bouteillon** et Mme **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Si l'on impose, au moyen d'une première impulsion de courte durée et de forte amplitude une surcharge à la capacité de double couche de l'électrode, un point singulier apparaît sur la courbe $i(t)$ dont l'ordonnée peut donner directement le courant de transfert. La méthode est applicable lorsque la température du milieu réactionnel est élevée, par exemple dans le cas de l'étude du système Ni-Ni (II) à 450°C.

Lorsque l'on applique à un système électrochimique à l'équilibre une impulsion potentiostatique, la variation de la densité de courant i en fonction du temps t obéit [1] à l'équation

$$(1) \qquad i = i_a \exp(\lambda^2 t)\ \mathrm{erfc}(\lambda\sqrt{t})$$

i_a, densité de courant de transfert;

$$(2) \qquad \lambda = \frac{i_0}{n\mathrm{F}}\left[\frac{\exp\frac{n\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\alpha\eta}{\mathrm{C}_r\sqrt{\mathrm{D}_r}} + \frac{\exp\frac{n\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}(\alpha-1)\eta}{\mathrm{C}_{0x}\sqrt{\mathrm{D}_{0x}}}\right],$$

i_0, densité de courant d'échange à l'équilibre;
η, surtension d'activation;
α, coefficient de transfert anodique;
C_r, C_{0x}, concentrations en espèces actives à l'équilibre;
D_r, D_{0x}, coefficients de diffusion de ces espèces.

Si $\lambda\sqrt{t} \ll 1$, l'équation (1) est assimilable à la fonction parabolique

$$(3) \qquad i = i_a\left(1 - 2\frac{\lambda}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}\right),$$

d'où l'on tire la valeur de i_a par extrapolation au temps $t = 0$. L'application d'une préimpulsion très courte et de forte amplitude [[2], [3]] rend applicable cette méthode aux systèmes rapides en permettant une charge quasi immédiate de la capacité. La difficulté expérimentale réside dans l'appréciation de l'allure parabolique que prend la trace oscilloscopique $i(t)$ lorsque l'amplitude de la préimpulsion est fixée à la valeur optimale.

Nous montrons que si l'on charge la capacité de double couche au-delà de cette valeur optimale, la courbe $i(t)$ présente, pour des valeurs de t

très faibles, égales à quelques microsecondes, un point singulier à tangente horizontale. Celui-ci, est facilement repérable comme le montre la figure 1 relative au système Ni-Ni (II) étudié à 450°C : la courbe *a* correspond à l'application d'une impulsion simple alors que la courbe *b* présente le point singulier caractéristique de l'application d'une préimpulsion de surcharge.

L'ordonnée de ce point singulier i_s peut être reliée au courant de transfert i_a. Supposons que la tension de charge de la capacité de double couche ait été fixée à la valeur V par la première impulsion. A l'application de la deuxième impulsion, cette différence de potentiel rejoint la

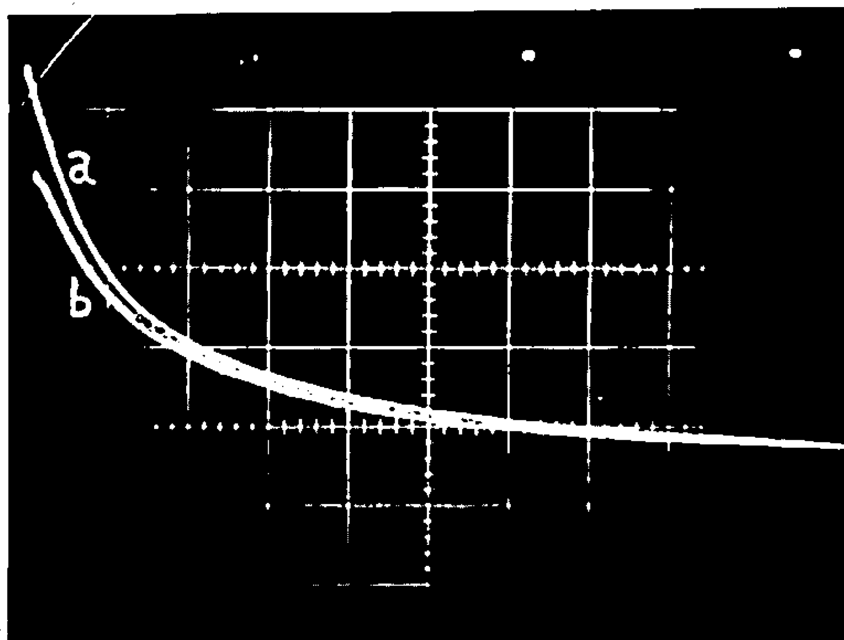


Fig. 1.

valeur η de la surtension. Un courant opposé au courant de transfert en résulte et le courant total a pour expression

$$i = i_a \exp(\lambda^2 t)\,\mathrm{erfc}\,\lambda\sqrt{t} - \frac{V}{R_a}\exp\left(-\frac{t}{R_a C}\right), \tag{4}$$

R_a, résistance de transfert;
$R_a C$, constante de temps de la capacité.

Au point singulier, $di/dt = 0$, d'où l'on tire

$$i = i_a\left[\exp(\lambda^2 t)\,\mathrm{erfc}(\lambda\sqrt{t})\,(1 + R_a C\lambda^2) - \frac{R_a C\lambda}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}}\right]. \tag{5}$$

Si les conditions

$$\frac{R_a C\lambda}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \ll 1 \quad \text{et} \quad R_a C\lambda^2 \ll 1 \tag{6}$$

sont simultanément remplies, l'ordonnée du point singulier est peu différente de

$$i_s = i_a \exp(\lambda^2 t_s)\,\mathrm{erfc}\,(\lambda\sqrt{t_s}). \tag{7}$$

On voit que les coordonnées de ce point, i_s et t_s, vérifient l'équation (1). Si la durée de la préimpulsion, nécessaire à la surcharge de la capacité

de double couche ne dépasse pas quelques microsecondes, la densité de courant i_s est sensiblement égale à i_a.

La méthode appliquée dans ces conditions permet donc la lecture directe de i_a avec une bonne approximation.

L'étude cinétique des systèmes en milieu fondu entre dans le cadre d'application de cette méthode car la valeur élevée de la température contribue à la diminution du coefficient λ. Le circuit électrique comporte un potentiostat impulsionnel commandé par un générateur de double

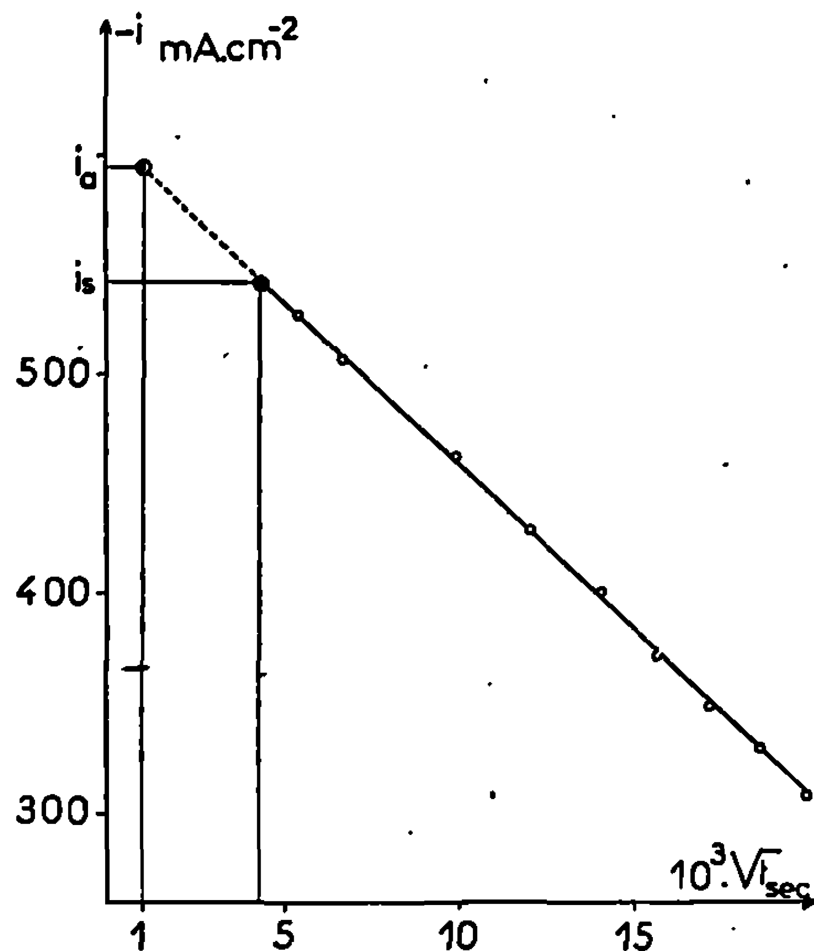


Fig. 2.

impulsion; la courbe $i(t)$ est enregistrée par photographie de la trace oscilloscopique.

Dans le cas du système Ni/Ni (II) étudié dans le mélange eutectique LiCl-KCl fondu à 450°C, les coordonnées du point singulier apparaissant pour une surtension $\eta = -145$ mV sont :

$$i_s = 543 \text{ mA.cm}^{-2}, \qquad t_s = 20\,\mu\text{s}.$$

Les termes correctifs ont respectivement pour valeur

$$\frac{R_a C\lambda}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} = 3,1.10^{-3}, \qquad R_a C\lambda^2 = 1,1.10^{-4},$$

R_a a été obtenu à partir de la pente de la courbe de polarisation tracée au voisinage de l'équilibre, pour C on a adopté la valeur moyenne 40.10^{-6} F.cm^{-2}, λ a été déterminé expérimentalement (*fig.* 2) à partir de la pente de la droite $i = f(\sqrt{t})$.

Les conditions (6) sont respectées. La méthode décrite est donc applicable; le point singulier appartient à la courbe d'équation (1) et son

ordonnée est peu différente de la densité de courant de transfert. On obtient en effet (*fig.* 2), par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $i = f(\sqrt{t})$ au temps $t = 1\ \mu s$ correspondant à la fin de la préimpulsion: $i_a = 597\ mA.cm^{-1}$.

L'écart entre i_s et i_a est égal à 9 %. La précision obtenue sur l'évaluation de la densité de courant de transfert en lisant directement i_s, est satisfaisante.

Dans le cas où l'approximation obtenue sur la détermination de la densité de courant de transfert par lecture directe est insuffisante, l'apparition du point singulier sur l'écran, consécutive à l'application d'une préimpulsion de surcharge constitue une preuve de la forme parabolique, donc extrapolable, de la courbe $i = f(t)$ dans le domaine des temps supérieurs à t_s.

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) H. Gerischer et W. Vielstich, *Z. Physik. Chem.*, 3, nos 1-2, 1955, p. 16-33.

(2) M. Bonnemay, E. Levart, A. A. Pilla et E. Poirier d'Ange d'Orsay, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4008.

(3) J. Tacussel, *Electrochimica Acta*, 11, no 5, 1966, p. 449-456.

(*Laboratoire d'Étude des Réactions chimiques et électrochimiques minérales, associé au C.N.R.S. 39, boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Calcul simultané des éléments de l'impédance faradique et de ceux de couche double lors de la première étape de réduction de l'ion silico-12 tungstique.* Note (*) de Mmes **Anne-Marie Baticle**, **Annick Mercier**, MM. **Francis Perdu** et **Pierre Vennereau**, transmise par M. Georges Champetier.

Lors de la première étape de réduction de l'ion silico-12 tungstique, sur électrode d'or, les paramètres de couche double ne sont pas modifiés par la réaction faradique. Cependant, si les termes de diffusion suivent bien les prévisions théoriques, ceux correspondant au transfert de charge laissent supposer un mécanisme réactionnel complexe.

Le calcul simultané de tous les éléments du modèle électrique (*fig.* 1) associé à une électrode, siège d'une réaction redox, a été précédemment exposé ([1]). Ce calcul a été utilisé au cours de l'étude de la première étape de réduction de l'ion silico-12 tungstique sur électrode d'or.

Les expériences ont été effectuées avec cinq valeurs de la concentration globale (γ) des espèces réagissantes, et, pour chaque valeur de γ, avec cinq valeurs du rapport (ρ) du rapport ρ *des concentrations* des espèces oxydantes (ox) et réductrice (réd$_1$), donc avec cinq valeurs du potentiel d'équilibre ($E_{éq}$) de l'électrode.

($\gamma = 5{,}42.10^{-4}$ mole/l, $1{,}12.10^{-3}$ mole/l, $5{,}53.10^{-3}$ mole/l, $7{,}36.10^{-3}$ mole/l et $1{,}08.10^{-2}$ mole/l). L'électrolyte support est une solution 0,5 mole/l d'acide sulfurique et 0,45 mole/l en sulfate de sodium.

Les valeurs de R_s et C_s ont été mesurées à l'aide d'un pont alimenté en courant alternatif à fréquence variable. Le spectre de fréquences s'étend de 20 Hz à 50 kHz et comprend 27 fréquences de mesure. La tension efficace du signal sinusoïdal ne dépasse jamais 2.10^{-3} V.

Le terme de diffusion σ exprimé en fonction de ρ et γ s'écrit :

$$(1)\quad \sigma\gamma = \frac{RT}{\sqrt{2}n^2F^2A}\left[1 + \exp\frac{nF}{RT}(E_{éq} - E'_0)\right]\left[\frac{1}{\sqrt{D_{ox}}\exp\frac{nF}{RT}(E_{éq} - E'_0)} + \frac{1}{\sqrt{D_{réd_1}}}\right],$$

où E'_0 est le potentiel normal apparent de la réaction; D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i; A est la surface réactionnelle de l'électrode.

Il a été montré que $D_{ox} = D_{réd_1}$ ([3]); donc la fonction $\sigma\gamma$ doit passer par un minimum pour $E_{éq} = E'_0$. Les valeurs calculées de σ montrent que la fonction $\sigma\gamma$ passe bien par un minimum pour $E_{éq} = -193{,}5$mV/E.C.S., valeur très proche de $E'_0 = -194$ mV/E. C. S. déterminé par coulométrie ([2]).

Par ailleurs, la valeur minimale de la fonction $\sigma\gamma$ s'écrit

$$(2)\quad (\sigma\gamma)_m = \frac{4RT}{\sqrt{2}n^2F^2A\sqrt{D}},$$

où $D = D_{ox} = D_{réd_1} = (3{,}9 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-6}\ cm^2 \cdot s^{-1}$ [valeur mesurée par ailleurs à l'aide de deux méthodes ([3])]. L'expression (2) permet de calculer la surface réactionnelle de l'électrode, soit $A = (5{,}9 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-2}\ cm^2$, valeur très voisine de sa surface géométrique $(5{,}7 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-2}\ cm^2$ mesurée au projecteur de profil.

La résistance de transfert R_t exprimée en fonction de ρ et γ s'écrit

$$R_t = \frac{RT(1+\rho)\exp(z_{réd_1} - \alpha n)\dfrac{F}{RT}\Delta\varphi_E}{n^2 F^2 A k^0 \gamma \rho^\alpha}, \tag{3}$$

avec : $z_{réd_1}$, charge de réd$_1$; $\Delta\varphi_E$, différence de potentiel au travers de la couche double; k^0, constante de vitesse formelle; n, nombre d'électrons mis en jeu par la réaction.

L'expression (3) montre que la fonction $R_t = f(1/\gamma)$ devrait être une droite si les valeurs de R_t sont situées sur une équipotentielle (ρ = Cte, $\Delta\varphi_E$ = Cte). Les résistances de transfert calculées ne varient pas linéai-

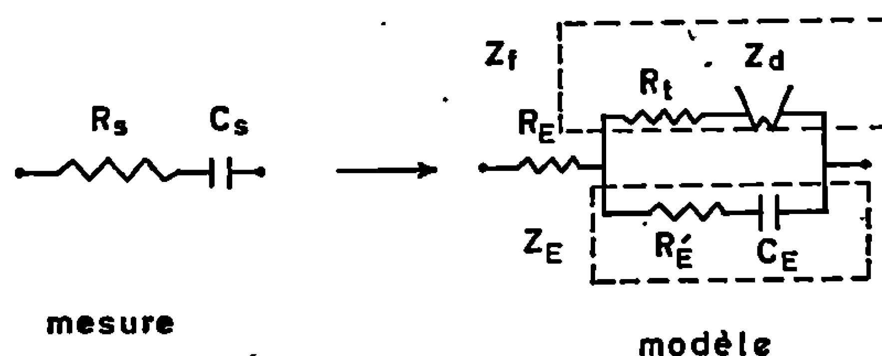


Fig. 1. — Représentation de l'impédance de la cellule.

rement en fonction de $1/\gamma$: ceci amène à supposer que le mécanisme de cette réaction est complexe.

Sans tenir compte d'un nombre stœchiométrique qui supposerait la connaissance de ce mécanisme, les densités de courant d'échange apparent au potentiel normal de la réaction, varient de $1{,}7 \cdot 10^{-3}\ A/cm^2$ à $6{,}6 \cdot 10^{-3}\ A/cm^2$ dans le domaine des concentrations (γ) explorées. Le calcul de ces valeurs étant arbitraire n'est donné qu'à titre indicatif.

Les éléments de l'impédance de couche double ont ensuite été déterminés. Les valeurs de θ calculées (θ, angle de phase courant-tension dans cette impédance) sont indépendantes de la fréquence comme en milieu électrolyte support seul. En présence de réaction à l'électrode $\theta = 87^o \pm 0^o{,}5$ sans que l'on observe de variation cohérente en fonction de la concentration en espèces électrochimiquement actives. En milieu électrolyte support seul $\theta = 87^o{,}5$.

Les valeurs calculées de la capacité de couche double présentent la même variation, en fonction de la fréquence du signal sinusoïdal, que celles mesurées en milieu électrolyte support seul. Les deux séries de valeurs sont identiques à 2 % près dans le domaine des hautes et moyennes

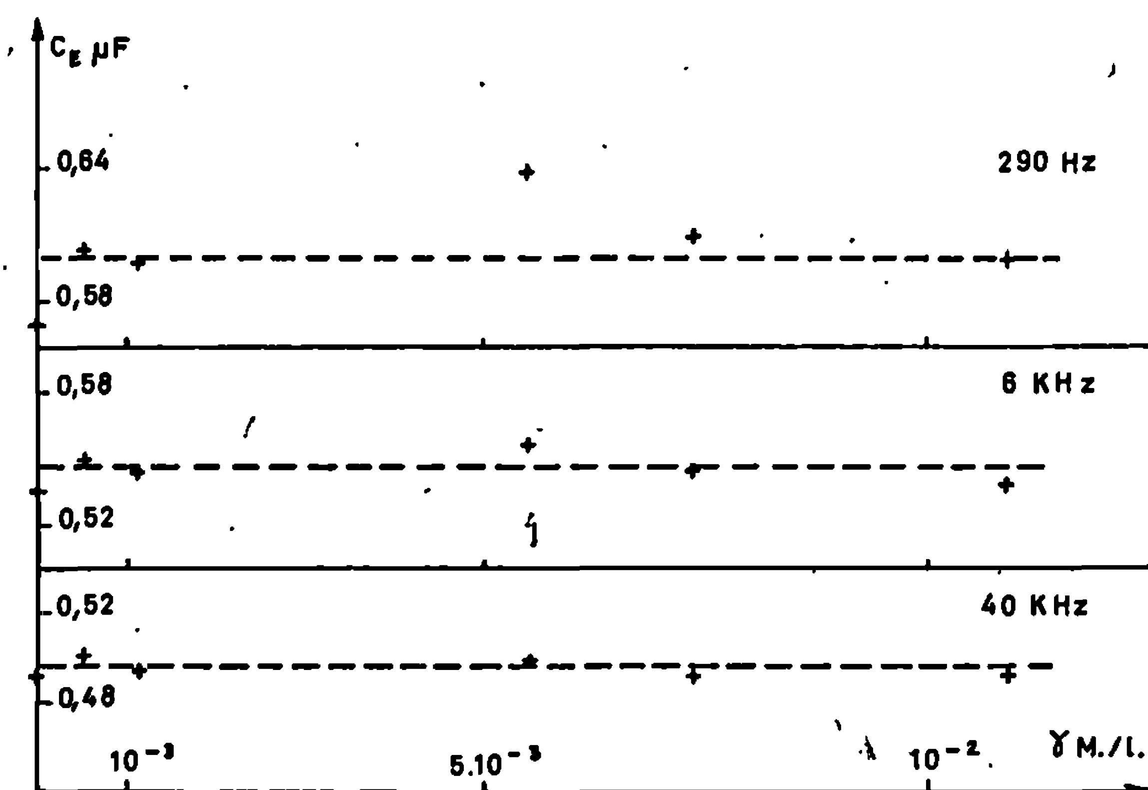


Fig. 2. — Variation de la capacité de couche double calculée, pour trois équifréquences, en fonction de la concentration globale des espèces réagissant à l'électrode.

fréquences (jusque vers 1 kHz), tandis que les écarts atteignent 6 % en basses fréquences. La figure 2 montre, pour trois équifréquences, que les valeurs de C_E ne présentent qu'une variation erratique en fonction de γ. Les valeurs de θ et C_E n'étant pas modifiées par la présence des espèces électrochimiquement actives, à la précision des déterminations, il en sera de même pour R'_E.

Cette étude montre que, malgré la complexité de son mécanisme, la première étape de réduction de l'ion silico-12 tungstique met en jeu des phénomènes de diffusion conformes aux prévisions théoriques et qu'elle n'apporte pas de modification appréciable à l'impédance de couche double.

(*) Séance du 5 juin 1968.

(1) A.-M. Baticle, P. Lemasson, F. Perdu et P. Vennereau, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1144. [Des erreurs se sont glissées dans les deux derniers paragraphes de la page 1146; remplacer (2) par (5) et supprimer K.]

(2) E. Levart, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 267.

(3) A.-M. Baticle, F. Perdu et P. Vennereau, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 365.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Ionisation d'acides anioniques dérivés d'amines nitro-aromatiques dans les solutions aqueuses concentrées de* NaOH *et* LiOH. Note (*) de MM. JEAN-CLAUDE HALLÉ, FRANÇOIS TERRIER et ROBERT SCHAAL, présentée par M. Georges Champetier.

Une fonction $H_=$ a été établie, jusqu'à une concentration 12 M, dans les solutions aqueuses concentrées de soude et de lithine en utilisant une série d'indicateurs composée d'acides nitrodiphénylamine carboxyliques ou sulfoniques et d'acides aminonitrobenzènesulfoniques de solubilité suffisante pour permettre des mesures spectrophotométriques.

Dans le domaine des solutions superalcalines, les recherches consacrées aux solutions aqueuses concentrées d'hydroxydes alcalins sont peu nombreuses en raison de leur faible pouvoir solvant vis-à-vis des acides faibles ([1]). Schwarzenbach et Sulzberger ont ainsi été contraints de recourir à une méthode de mesure indirecte pour décrire la première fonction H_- associée à ces milieux et relative à l'ionisation de dérivés de l'indigo ([2]). L'établissement d'échelles d'acidité précises restait donc conditionné par la découverte d'indicateurs de solubilité suffisante. Yagil ([3]) a récemment résolu cet important problème avec une série d'indoles substitués et construit les fonctions H_-^{KOH}, H_-^{NaOH} et H_-^{LiOH} correspondantes. Il rapporte également une fonction $H_=^{KOH}$ à l'aide d'acides carboxyliques dérivés des indoles précédents.

TABLEAU I.

N°	Indicateur.	pKa.
1.....	Acide trinitro-2.4.6 diphénylamine sulfonique-2′	11,97
2.....	» nitro-4′ dinitro-4.6 diphénylamine carboxylique-2	12,98
3.....	» dinitro-2.4 diphénylamine sulfonique-4′	13,92
4.....	» dinitro-2.4 diphénylamine sulfonique-3′	14,05
5.....	» para (nitro-5 pyridylamino-2) benzènesulfonique	14,21
6.....	» para (nitro-5 pyridylamino-2) benzoïque	14,42
7.....	» méta (nitro-5 pyridylamino-2) benzoïque	14,59
8.....	» nitro-4′ diphénylamine sulfonique-4	15,43
9.....	» nitro-4′ diphénylamine carboxylique-4	15,56
10.....	» nitro-4′ diphénylamine carboxylique-2	16,23
11.....	» amino-2 nitro-5 benzènesulfonique	17,47
12.....	» amino-4 nitro-3 benzènesulfonique	17,65

La présence d'un groupe —COOH étant effectivement de nature à augmenter la solubilité des substrats neutres, nous avons envisagé dans ces solutions l'étude des acides carboxyliques homologues des amines aromatiques que nous avions antérieurement associés à la construction d'une fonction $H_{M=}$ dans le méthanol ([4]). Comme les acides les plus faibles de cette série restent encore sujets à un relargage rapide en milieu concentré, nous avons dû élargir la gamme de ces indicateurs en faisant appel aux dérivés sulfoniques beaucoup plus solubles. Nous avons pu décrire une

fonction $H_=$ relative à l'ionisation protonique de ces acides anioniques $AH^- \rightleftharpoons A^= + H^+$, qui s'identifie au pH en milieu très dilué :

$$H_= = pK^a + \log \frac{|A^=|}{|AH^-|} = pK_w + \log b + x \log(H_2O) + \log \frac{\gamma_{AH^-}\gamma_{OH^-}}{\gamma_{A^=}} \quad (b = |OH^-|).$$

Résultats et discussion. — L'influence de la force ionique s'exerce déjà sur l'ionisation des acides les plus forts que nous avons étudiés et

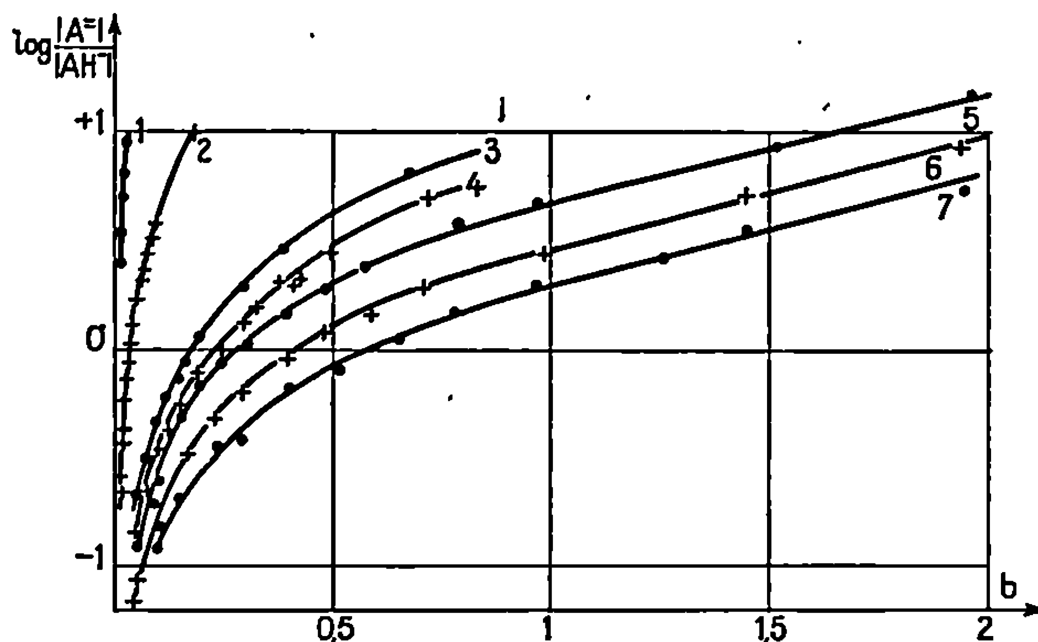


Fig. 1 *a*.

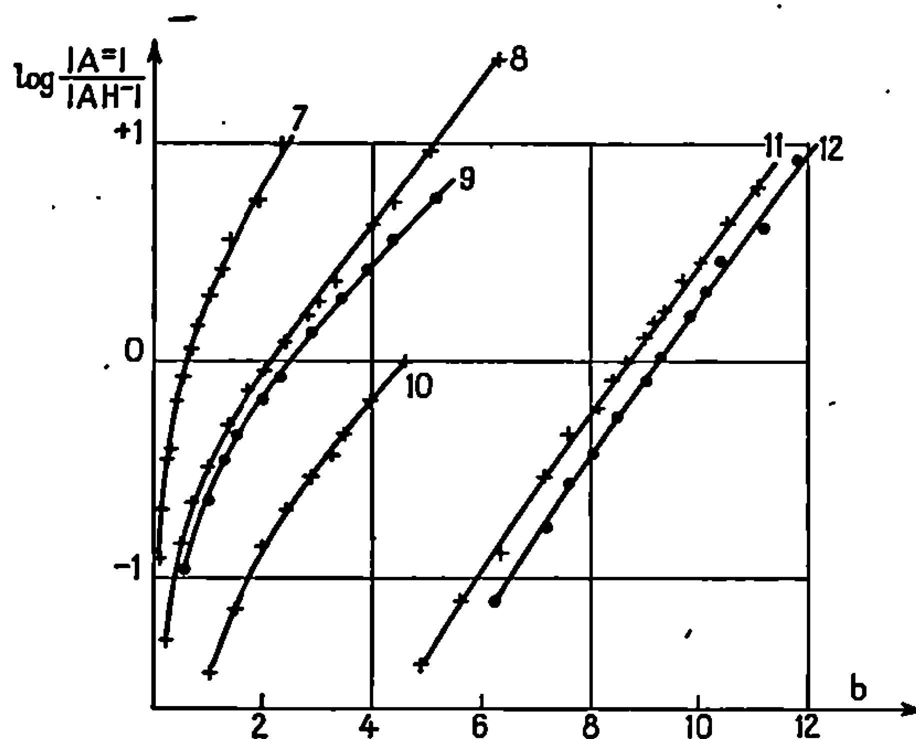


Fig. 1 *b*.

l'absence d'une pente unité dans les tracés $\log(|A^=|/|AH^-|) = f(\log b)$ correspondants ne permet donc pas l'obtention directe de leur pK^a. La constante d'acidité de l'acide trinitro-2.4.6 diphénylamide sulfonique-2′ choisi comme référence est alors déterminée par l'extrapolation de la quantité $\log(|A^=|/|AH^-|) - \log b$ en fonction de la force ionique ($pK^b = -2,20$). Les résultats sont identiques dans la soude ou dans la lithine.

Les pK^a des autres indicateurs sont obtenus de proche en proche selon le procédé de recoupement classique; les équidistances entre les tracés $\log(|A^=|/|AH^-|) = f(b)$ successifs sont en effet satisfaisantes comme

l'indiquent les figures 1 *a* et 1 *b* relatives aux mesures effectuées dans la soude. Le tableau I résume les valeurs, à 20°C, des pK^a des divers acides utilisés dans la construction des fonctions $H_{=}^{NaOH}$ et $H_{=}^{LiOH}$ dont les variations sont représentées dansla figure 2.

Il est regrettable que la plupart des indicateurs de ce type étudiés par Bowden, Buckley et Stewart [6] dans les mélanges eau-DMSO ou

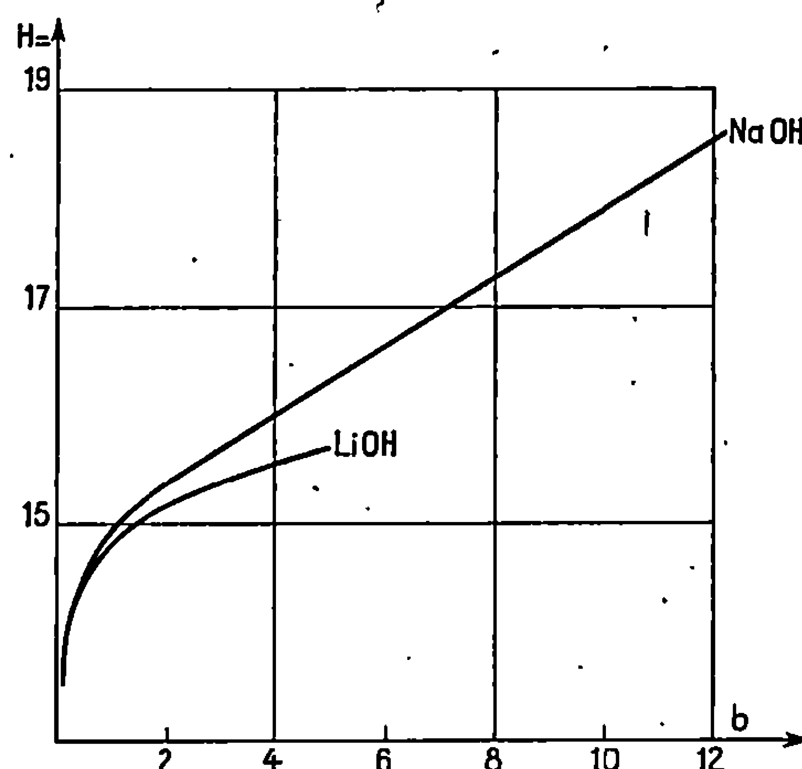


Fig. 2.

eau-sulfolane contenant une concentration 0,011 M d'hydroxyde de tétraméthylammonium ne soient pas utilisables dans les solutions concentrées d'hydroxydes (relargage ou formation de complexes d'addition). La comparaison qui est néanmoins possible pour certains indicateurs fait en effet apparaître de très importantes différences non seulement dans les valeurs absolues de leurs pK^a mais aussi dans leurs positions relatives (tableau II). En outre, contrairement à la séquence observée dans toutes les solutions électrolytiques concentrées, la fonction $H_{=}$ croît plus lentement que son homologue H_{-} dans ces mélanges où l'influence de la charge initiale ne

TABLEAU II.

Indicateur.	pK^a.	pK^a Stewart (*).
Acide trinitro-2.4.6 diphénylamine sulfonique-3′	10,23	–
» trinitro-2.4.6 diphénylamine carboxylique-3′	10,78	10,55
» dichloro-2′.4′ dinitro-2.6 diphénylamine carboxylique-4	12,53	–
» chloro-4′ dinitro-2.6 diphénylamine carboxylique-4	13,42	12,90
» dinitro-2.4 diphénylamine carboxylique-4′	14,28	13,31
» dinitro-2.4 diphénylamine carboxylique-3′	14,57	13,65
» ortho (nitro-5 pyridylamino-2) benzoïque	15,46	–
» chloro-4′ nitro-4 diphénylamine sulfonique-2	15,55	–
» nitro-4 diphénylamine sulfonique-2	15,74	–
» nitro-4′ diphénylamine carboxylique-2	16,23	18,21

(*) Les pK^a de Stewart sont ramenés à 20°C.

se répercute pas de la même manière sur les équilibres; ces résultats suggèrent donc que les échelles $H_=$ correspondantes, toutes deux référées à l'eau, ne sont pas comparables. (Nous préciserons ce problème dans un prochain mémoire.)

Le tableau II réunit également les pK^a de quelques autres acides faibles qui s'intègrent parfaitement aux indicateurs utilisés dans la construction des fonctions.

(*) Séance du 10 juin 1968.

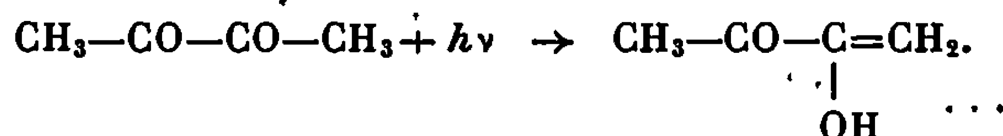
(1) K. Bowdbn, *Chem. Rev.*, 1966, p. 119.
(2) G. Schwarzenbach et Sulzberger, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 348.
(3) G. Yagil, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 1034.
(4) F. Terrier, J. C. Hallé et R. Schaal, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2126.
(5) K. Bowden, A. Buckley et R. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 947.

(*Laboratoire de Chimie IV, E.N.S.C.P.,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

PHOTOCHIMIE. — *Deuxième état triplet du biacétyle.* Note (*) de MM. **Jacques Lemaire, Michel Niclause, Xavier Deglise, Jean-Claude André, Gonzalo Persson** et **Michel Bouchy**, présentée par M. Maurice Letort.

Le mécanisme de photoénolisation du biacétyle en solution aqueuse est examiné à l'aide d'une technique de désactivation par des molécules convenablement choisies. La participation d'un deuxième état triplet du biacétyle aux processus de formation de l'énol est mise en évidence. Les caractéristiques essentielles de ce deuxième triplet sont évaluées.

Nous avons entrepris une étude plus détaillée de la photoénolisation du biacétyle, en solution aqueuse, nouveau processus photochimique primaire détecté récemment ([1]) :



$$CH_3-CO-CO-CH_3 + h\nu \rightarrow CH_3-CO-C(OH)=CH_2.$$

Nos premiers résultats montrent que :

— lorsque le biacétyle est excité dans son deuxième état singulet $S_2(n\pi^*)$ ([2]), le précurseur de l'énol est un deuxième état triplet T_2, probablement de nature $n\pi^*$;

— lorsque le biacétyle est excité dans son 1er état singulet $S_1(n\pi^*)$, à forte intensité absorbée, il y a annihilation de deux triplets $T_1(n\pi^*)$ et formation d'un état excité supérieur S_2 ou T_2; les états précurseurs de l'énol sont alors successivement $T_1(n\pi^*)$ et T_2.

Un deuxième état triplet T_2 est ainsi mis en évidence expérimentalement.

Il convient de noter que, fort récemment, d'autres états triplets supérieurs ont été détectés expérimentalement dans le cas de la cyclopenténone ([4]) et dans celui de l'anthracène et de ses dérivés ([5]).

Résultats expérimentaux. — Nos mesures ont été effectuées dans l'eau, solvant qui présente de nombreux avantages : l'eau est, en particulier, un mauvais désactivant « chimique » des triplets $(n\pi^*)$. L'énol formé photochimiquement est mesuré par spectrophotométrie ultraviolette ([1]). On admettra qu'en solution, tous les transferts d'énergie sont issus des niveaux vibrationnels les plus bas des états excités.

Le tableau I rassemble les résultats concernant l'inhibition de la formation d'énol, quand le biacétyle est excité dans $S_1(n\pi^*)$. Le tableau II présente les résultats des essais d'inhibition de la formation d'énol, quand le biacétyle est excité dans $S_2(n\pi^*)$ (les conditions sont alors telles qu'il n'y ait pas d'absorption parasite de photons par l'inhibiteur).

Nous rapporterons ultérieurement nos essais de photosensibilisation de l'énolisation du biacétyle.

TABLEAU I.

Excitation du biacétyle dans son premier singulet : inhibition de la formation d'énol.

Désactivant.	Énergie des plus bas niveaux singulets et triplets ([d]) S_1.	T_1.	Concentration (mole.l^{-1}).	Pourcentage d'énol éliminé par le désactivant.	Constantes de désactivation du T_1 du biacétyle.
Oxygène........	–	–	2.10^{-4} ([a])	100	$5,1.10^{9}$ ([b])
Hydroquinone...	–	–	10^{-4} ([a])	100	$5,3.10^{9}$ ([b])
1.3-butadiène...	–	59 ([c])	3.10^{-3} ([a])	100	10^{8} ([c])
Naphtalène......	90,8	61 ([e])	$2,4.10^{-4}$ ([a])	100	$3,8.10^{3}$ ([b])
Benzophénone...	74	69,2 ([e])	$3,5.10^{-5}$	28	–
	–	–	$0,8.10^{-4}$	50	–
	–	–	10^{-4}	60	–
	–	–	3.10^{-4}	100	–
Benzaldéhyde....	77	71,3 ([e])	$1,4.10^{-4}$	0	–
	–	–	$1,5.10^{-4}$	0	–
Acétophénone...	78,5	76,3 ([e])	6.10^{-5}	0	–
	–	–	$1,9.10^{-4}$	0	–
Acétone.........	–	>76	3.10^{-3}	0	–

([a]) La concentration minimale de ces désactivants pour une inhibition totale de l'énolisation sera déterminée ultérieurement.

([b]) Constantes de désactivation du T_1 mesurées par Bäckström et Sandros ([6]) pour des solutions de biacétyle dans le benzène.

([c]) Déterminations de Rebbert et Ausloos ([7]) en phase gazeuse.

([d]) D'après Calvert et Pitts Jr ([8]).

([e]) Mesures en solvant polaire. Toutes les autres mesures ont été effectuées en solution dans des hydrocarbures. Des écarts importants peuvent apparaître pour les états excités de nature $n\,\pi^*$.

TABLEAU II.

Excitation du biacétyle dans son deuxième singulet : inhibition de la formation d'énol.

Désactivant.	Concentration (mole.l^{-1}).	Conditions d'excitation du biacétyle (λ).	Pourcentage d'énol éliminé par le désactivant.
Oxygène.............	2.10^{-4}	2 537	100
Hydroquinone.........	2.10^{-4}	2 537	100
1.3-butadiène.........	3.10^{-4}	2 537	100
Naphtalène...........	4.10^{-5}	3 130	50
Benzophénone.........	3.10^{-5}	3 130	20
Acétophénone.........	8.10^{-5}	3 130	0
	$1,3.10^{-4}$	3 130	0

DISCUSSION. — 1° Seule sera discutée brièvement ici la désactivation par les substances qui, parmi toutes celles employées, sont incapables de :

— réagir avec des monoradicaux libres en leur cédant un hydrogène mobile;

— désactiver « chimiquement » un état triplet ($n\pi^*$) en lui cédant également un hydrogène mobile.

Nous ne nous intéressons donc ici qu'aux états excités moléculaires précurseurs de l'énol.

2° Les énergies des plus bas niveaux vibrationnels de $S_1(n\pi^*)$ et $S_2(n\pi^*)$ et de $T_1(n\pi^*)$ sont voisines, respectivement, de 66, 90 et 57 kcal/mole. Les transferts d'énergie triplet-triplet issus du premier triplet du biacétyle vers les plus bas niveaux triplets du 1.3-*butadiène* et du *naphtalène* sont trop endothermiques (2 et 4 kcal/mole respectivement) pour que ces substances soient capables de désactiver le premier triplet du biacétyle aux concentrations utilisées. De même, toute désactivation de ce premier triplet par la *benzophénone* est interdite par l'endothermicité du transfert (12 kcal/mole). Or la photoénolisation du biacétyle excité dans $S_1(n\pi^*)$ peut être complètement inhibée par ces trois désactivants. L'énol doit donc être formé à partir d'un *état excité supérieur*, provenant d'une interaction entre deux triplets $T_1(n\pi^*)$ [on rappelle que le biacétyle excité dans $S_1(n\pi^*)$ se désactive intégralement dans son premier triplet ([9])].

L'existence d'une annihilation triplet-triplet $T_1(n\pi^*) — T_1(n\pi^*)$ dans le biacétyle a été initialement démontrée par Noyes et coll. ([10]). Plus récemment, N. C. Yang et coll. ([11]) ont attribué à une telle annihilation la décroissance du rendement quantique de phosphorescence du biacétyle quand l'intensité absorbée croît.

L'état excité supérieur précurseur de l'énol ne peut pas être *exclusivement* le deuxième singulet $S_2(n\pi^*)$ car, s'il en était ainsi, on ne pourrait pas, par exemple, interpréter l'absence d'inhibition par l'acétophénone comparée à l'inhibition par la benzophénone. Par contre, si on admet que l'état précurseur de l'énol est un *deuxième triplet* T_2 *du biacétyle*, on interprète aisément l'inhibition de l'énolisation par des substances dont le plus bas niveau triplet est d'énergie inférieure à celle de ce T_2 et supérieure à celle du $T_1(n\pi^*)$. Acétone et acétophénone n'inhibent pas la formation d'énol, car l'endothermicité du transfert T_2 (biacétyle) $\rightarrow T_1$ (acétone ou acétophénone) est trop grande pour permettre un tel transfert.

L'analyse de nos résultats nous a conduits à une première estimation de l'énergie du plus bas niveau vibrationnel de ce T_2, énergie qui serait comprise entre 67 et 71,3 kcal/mole.

3° Quand le biacétyle est excité dans son deuxième singulet $S_2(n\pi^*)$, les inhibitions de l'énolisation s'interprètent aisément par la désactivation d'un même deuxième état triplet T_2.

Les énergies des niveaux singulets supérieurs à $S_2(n\pi^*)$ sont très élevées ([12]) et celles des triplets correspondants sont très vraisemblablement supérieures à l'énergie du niveau $T_2(n\pi^*)$ ([13]). C'est donc ce niveau que nous avons détecté expérimentalement. A partir de mesures de désactivation par le naphtalène, on peut donner une première estimation

de la durée de vie moyenne de ce $T_2(n\pi^*)$: 3.10^{-6} s à 20°C en solution dans l'eau.

Conclusions. — Le biacétyle est un accepteur classique dans les études de transfert d'énergie. On admet généralement que le niveau accepteur est le premier triplet $T_1(n\pi^*)$. Étant donné que le deuxième triplet $T_2(n\pi^*)$, d'énergie relativement basse, ne se désactive probablement pas en $T_1(n\pi^*)$ par une conversion interne [15], il faut réexaminer les transferts d'énergie où est impliqué le biacétyle. Ceci suggère de nombreuses expériences qui sont en cours ou seront entreprises prochainement.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) J. Lemaire, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2653.

(2) Nous admettons ici l'attribution des états excités singulets proposée par Sidman et Mc Clure (3). Ce traitement monoélectronique des transitions peut être néanmoins remis en cause.

(3) J. W. Sidman et D. S. Mc Clure, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6461.
(4) P. de Mayo, J. P. Pete et M. Tchir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5712.
(5) R. S. H. Liu et J. Edman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 213.
(6) H. L. J. Bäckström et K. Sandros, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 823; 16, 1962, p. 958.
(7) R. E. Rebbert et P. Ausloos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5569.
(8) J. G. Calvert et J. N. Pitts Jr, *Photochemistry*, John Wiley, New-York, 1966, p. 297.
(9) H. L. J. Bäckström et K. Sandros, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 48.
(10) W. A. Noyes Jr, W. A. Mulac et M. S. Matheson, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 880.
(11) S. Murov, D. S. Mc Clure et N. C. Yang, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 2204.
(12) H. L. Murry, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 231 et 241.

(13) Un triplet supérieur à 51 250 cm^{-1} a été détecté par Porter et Windsor (14) par spectroscopie-éclair.

(14) G. Porter et M. W. Windsor, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 245, 1958, p. 238.
(15) H. Ishikawa, *Ph. D. Dissertation*, University of Rochester, Rochester, New York, 1962.

(*Laboratoire de Chimie générale, E. R. A.* n° 136 *du C. N. R. S.*, 1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PHYSICOCHIMIE DES RAYONNEMENTS. — *Dimérisation radiochimique de l'acénaphtylène à l'état solide.* Note (*) de MM. **Adolphe Chapiro** et **Guy Lozach**, présentée par M. Maurice Letort.

On a étudié la dimérisation de l'acénaphtylène cristallisé sous rayonnement γ à différentes températures. La vitesse de la réaction est indépendante de la température entre 71 et 20°. Aux températures inférieures la réaction possède une énergie d'activation de 7 kcal/mole.

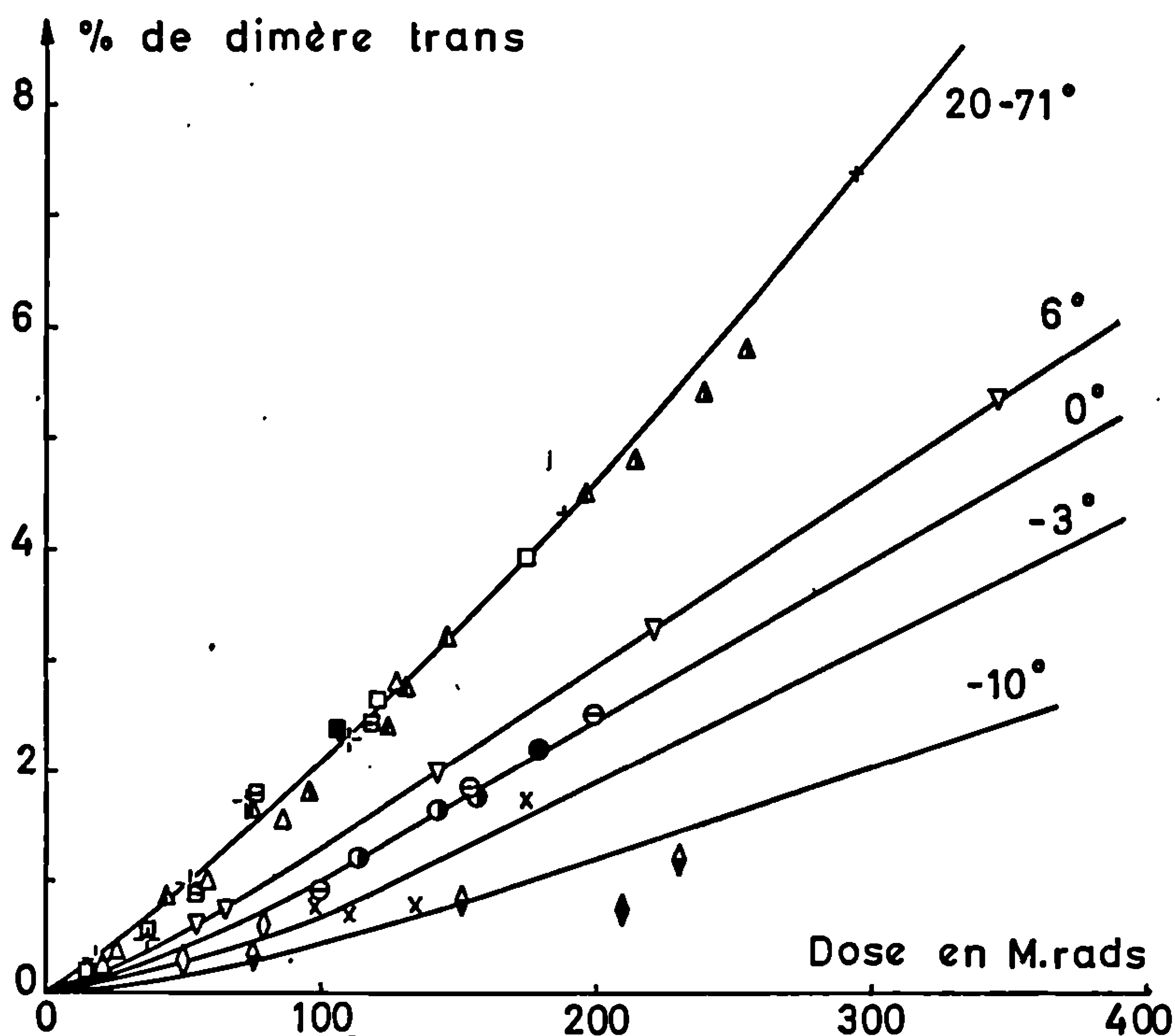
Introduction. — La photodimérisation de l'acénaphtylène en solution est connue depuis 1912 [(1), (2), (3)]. Les produits de la réaction sont les deux stéréoisomères *cis* et *trans* du diacénaphtylcyclobutane [(4), (5), (6)]. Différents auteurs ont récemment étudié l'influence des solvants et la sensibilisation de la réaction [(7) à (11)]. Sur la base d'une très importante étude des photodimérisations à l'état solide (12) et de considérations cristallographiques, Schmidt prédisait, en 1965, que l'acénaphtylène solide devait conduire sous l'action des rayons ultraviolets aux deux dimères *cis* et *trans*. Ceci a été vérifié en 1967 par Livingston et Kei Sin Wei (10).

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont décrit la polymérisation radiochimique de l'acénaphtylène cristallisé [(13) à (17)]. Plus récemment, Muller (18) a observé que sous l'action du rayonnement γ du cobalt 60, l'acénaphtylène subit une lente dimérisation parallèlement à la polymérisation. Nous avons entrepris une étude détaillée de cette réaction. L'intérêt de ce travail réside dans le fait que l'acénaphtylène est actuellement le seul monomère connu conduisant à une cyclodimérisation appréciable en phase solide sous l'action des rayonnements ionisants. En effet, des essais de dimérisation radiochimique portant sur une série de monomères qui se dimérisent facilement par voie photochimique, ont abouti à des résultats négatifs (18).

Mode opératoire. — Le monomère est dégazé sous vide et irradié dans des ampoules scellées, avec les rayons γ d'une source de 1000 Ci de cobalt 60. L'intensité utilisée varie de 0,1 à 1 Mrd/h.

On a mis au point une technique de chromatographie sur gel de silice en phase liquide qui permet la séparation du monomère non converti des dimères et du polymère formés. Les différentes fractions sont caractérisées par spectrophotométrie dans l'ultraviolet entre 280 et 330 mμ.

Résultats. — 1° *Trans-dimérisation.* — Les courbes de conversion obtenues à différentes températures sont représentées sur la figure. Entre 20 et 71° la vitesse de conversion en dimère *trans* est indépendante de la température d'irradiation. En dessous de 16° la vitesse diminue avec la température.



Températures	Intensités en Mrad/heure 0,1	0,42	0,47	0,86	1,0
71°				-¦-	
58°		■	⊟	□	
35°					+
21°	Δ		Δ	Δ	
6°				▽	
0°	◑	●	⊖		
-3°				x	
-10°		♦	◊	◊	

L'accumulation du dimère *trans* dans le réseau cristallin suit une loi de la forme

$$\% \text{ dimère} = k D^{\alpha},$$

D est la dose d'irradiation. La valeur de α, indépendante de la température est 1,26.

L'énergie d'activation de la réaction est nulle entre 71 et 20° et voisine de 7 kcal/mole en dessous de 16°. Quelle que soit la température d'irra-

diation, la vitesse de dimérisation est faible vis-à-vis de la vitesse de polymérisation. Elle représente 11 % de cette dernière réaction en dessous de 20° et tombe à environ 1 % à 71°.

Dans l'intervalle des intensités du rayonnement γ utilisées (1 à 0,1 Mrd/h) la vitesse de la réaction est directement proportionnelle à l'intensité. La vitesse de conversion reste inchangée quelle que soit la température à laquelle est cristallisé le monomère (— 196, 0 ou 80°) bien que les cristaux formés soient de taille très différente.

2° *Cis-dimérisation.* — La formation du *cis*-diacénaphtylcyclobutane n'a été observée que pour des irradiations effectuées au-dessus de 50°. La conversion en dimère *cis* atteint 30 % de la conversion en dimère *trans* à 58°.

Les deux dimères se distinguent par leur spectre d'absorption ultraviolette ([10]). Le dimère *cis* est très instable à la lumière en solution. Exposé à la lumière du jour il se transforme rapidement en monomère.

(*) Séance du 17 juin 1968.
(1) K. Dziewonski et C. Paschalski, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 2491.
(2) K. Dziewonski et C. Paschalski, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 1986.
(3) K. Dziewonski et Z. Leyko, *Chem. Ber.*, 47, 1914, p. 1679.
(4) A. Mustapha, *Chem. Rev.*, 51, 1952, p. 1.
(5) E. J. Bowen et J. O. F. Marsh, *J. Chem. Soc.*, 109, 1947, p. 1.
(6) K. Ueberreiter et K. Jonder, *Makromol. Chem.*, 40, 1960, p. 97.
(7) G. O. Schenck et R. Volgast, *Naturwissen.*, 4, 1962, p. 36.
(8) D. O. Cowan et R. L. Drisko, *Tetrah. Letters*, 14, 1967, p. 1255.
(9) J. M. Hartmann, W. Hartmann et G. O. Schenck, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 3146.
(10) R. Livinoston et Kei Sin Wei, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 541.
(11) D. O. Cowan et R. L. Drisko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3068.
(12) G. M. J. Schmidt, *The Photochemistry of the Solid State* (Communication au 13e Conseil de la Chimie, Bruxelles, 1965).
(13) C. S. H. Chen, *J. Polym. Se.*, 62, 1962, p. S 38.
(14) J. Zurakowska-Orszagh et A. Gumulka, *Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry*, Académie des Sciences de Hongrie, Budapest, 1967, p. 633.
(15) J. C. Muller, *Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry*, Académie des Sciences de Hongrie, Budapest, 1967, p. 643.
(16) J. C. Muller, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1105.
(17) J. C. Muller, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 567.
(18) A. Chapiro, M. Lahav et G. M. J. Schmidt, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 872.

(*Laboratoire de Chimie des Radiations du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Réactions de précipitation continue et discontinue dans les alliages* U-Mo 1,5 %. Note (*) de MM. **François Giraud-Héraud, Jean Guillaumin** et **Raymond Sifferlen**, présentée par M. Georges Chaudron.

La décomposition généralisée de la phase γ des alliages U-Mo 1,5 % refroidis rapidement, est précédée par la germination hétérogène de structures lamellaires. Les caractéristiques morphologiques et cristallographiques de cette transformation sont celles des réactions de précipitation discontinue.

Dans de précédentes publications [(1), (2)], nous avons décrit les structures complexes qui apparaissent dans les alliages U-Mo 1,5 % refroidis rapidement depuis le domaine de stabilité de la phase γ.

Par rapport aux théories précédemment admises [(3), (4)], nous avons été amenés en particulier à différencier les structures en très fines plaquettes entrecroisées et les structures lamellaires, représentées sur la figure 1.

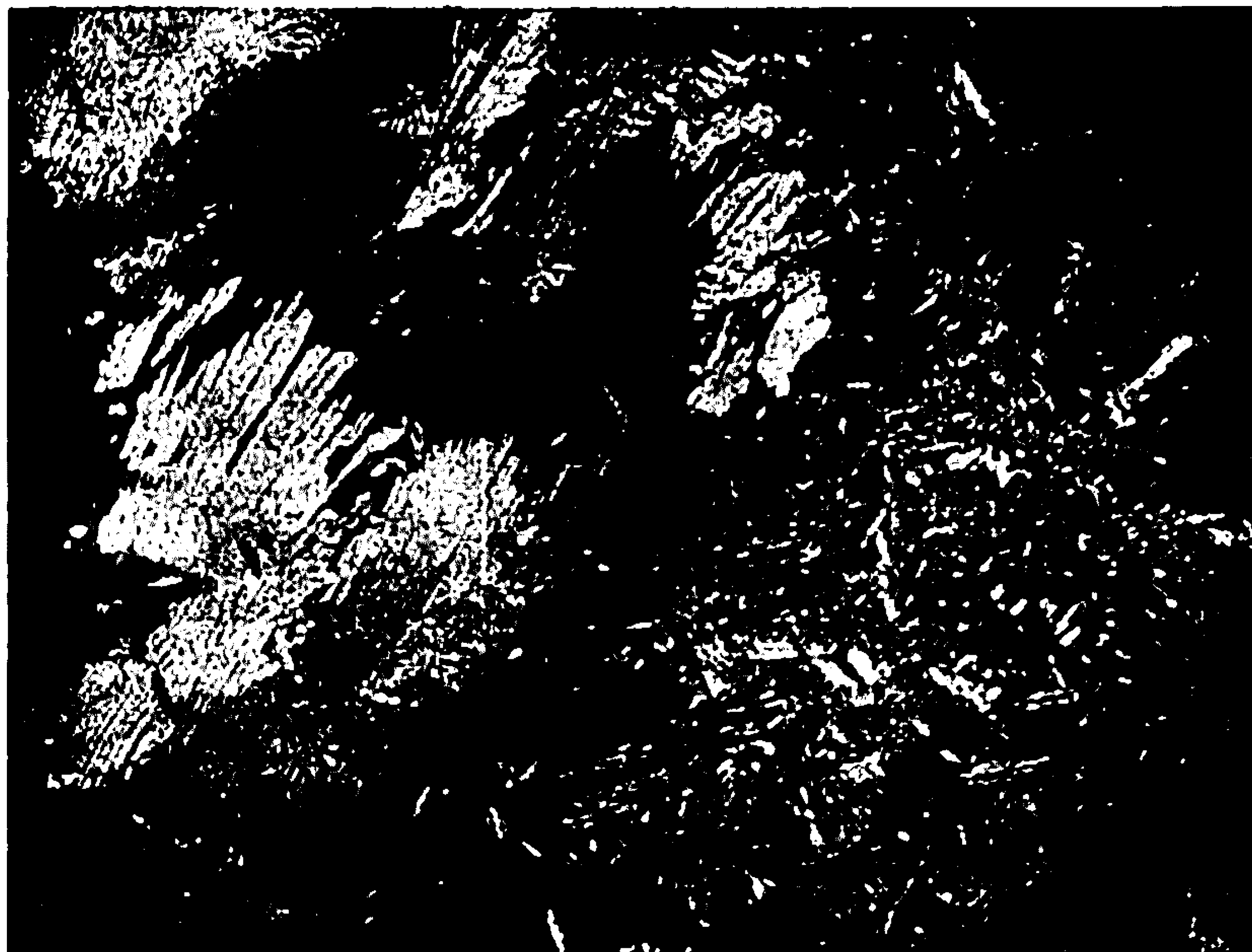


Fig. 1. — Structure lamellaire et structure de Widmanstätten.

Les premières sont formées par précipitation continue : elles résultent d'une décomposition généralisée de la solution solide γ, par germination et croissance orientée de la phase α sur des plans équivalents de la matrice.

Les secondes paraissent présenter un caractère très différent, tant par leur morphologie que par leur mode de formation : leur apparition précède la décomposition généralisée de la matrice, elles se forment sur les hétéro-

généités de structure, joints de grains et carbures, et les domaines intéressés par la transformation sont limités par un front de croissance.

Pour marquer ces différences, nous avons proposé de réserver le nom de structure de Widmanstätten aux structures en plaquettes entrecroisées et d'appeler structures lamellaires, ou perlitiques, celles qui provenaient de la transformation localisée de la matrice.

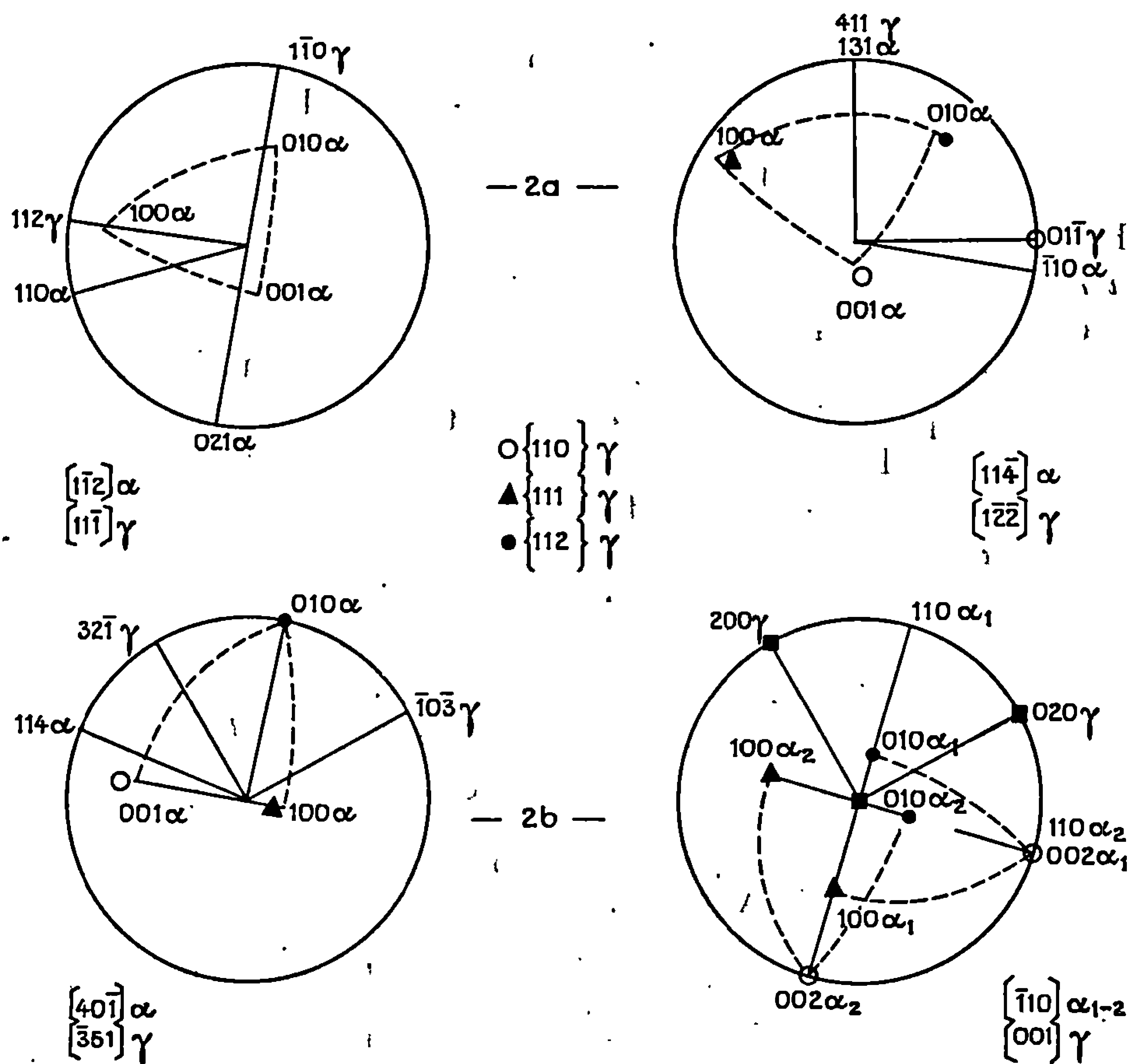


Fig. 2 *a* et 2 *b*. — Exemples d'orientations relatives des phases α et γ dans les structures lamellaires (*à gauche*) et dans les structures de Widmanstätten (*à droite*), de part et d'autre d'un front de croissance.

Les orientations entre solution solide et précipités des structures de Widmanstätten ayant été déterminées ([2]), il nous restait à effectuer l'étude cristallographique de la structure lamellaire pour confirmer la validité de cette distinction.

Nous avons dans ce but effectué des diagrammes de microdiffraction des électrons de part et d'autre des fronts de croissance, dans les deux types de structure.

Ces diagrammes mettent en évidence une réorientation de la phase γ à travers le front de croissance, caractéristique des réactions de précipitation discontinue (*fig.* 2).

Ils permettent également de déterminer les orientations relatives des produits de décomposition, dont nous donnons deux exemples. Dans le premier (*fig.* 2 *a*), l'interface des lamelles α et γ semble incohérent, tandis que dans le second (*fig.* 2 *b*), on trouve dans les structures lamellaires les mêmes relations d'orientation que dans les structures de Widmanstätten

$$(111)_\gamma//(100)_\alpha, \quad (11\bar{2})_\gamma//(010)_\alpha, \quad (1\bar{1}0)_\gamma//(001)_\alpha.$$

Il est ainsi établi que les relations d'orientation entre produits de transformation peuvent être de différents types parmi lesquels on retrouve, dans certains cas, les relations qui existent dans les structures de Widmanstätten. (Cette identité peut être favorisée par l'anisotropie de la phase α, germe actif de la décomposition.)

En résumé, nous pouvons schématiser les différences essentielles entre les deux types de structure de la manière suivante : la structure de Widmanstätten est formée, au voisinage du point de transformation martensitique, par précipitation continue et orientée de la phase α dans la matrice, selon le modèle de Ko et Cottrell de germination cohérente et croissance contrôlée par la diffusion du soluté [(2), (4)], tandis que la structure lamellaire est formée par germination hétérogène et précipitation discontinue des produits de transformation α et γ.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) R. SIFFERLEN, J. GUILLAUMIN et A. SAULNIER, *J. Nucl. Mat.*, 23, n° 3, 1967, p. 270-279.

(2) F. GIRAUD-HÉRAUD, J. GUILLAUMIN et R. SIFFERLEN, *J. Nucl. Mat.*, 25, n° 1, 1968, p. 16-23.

(3) J. LEHMANN et N. AZAM, *J. Nucl. Mat.*, 10, n° 2, 1963, p. 73-89.

(4) G. BRUN, Rapport C. E. A. R 2973.

(*S. I. C. N., Laboratoires de Veurey, Isère.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Interprétation du contraste en microscopie électronique des joints de grains de faible désorientation.* Note (*) de M. **Jacques Lévy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les joints de flexion symétrique autour de l'axe [001] dans des bicristaux de faible désorientation donnent lieu, en microscopie électronique, à un contraste non prévu par les théories classiques. Une interprétation de ce phénomène peut être fournie en supposant que le joint de grains, considéré comme un réseau de transition, a une structure très différente de celle de chacun des deux grains.

L'observation en microscopie électronique de joints de faible désorientation dans des bicristaux orientés d'aluminium a permis de révéler une structure périodique conforme aux modèles théoriques (1). Dans le cas particulier des joints de flexion symétrique autour de [001], le passage d'un grain à l'autre se fait par un réseau de transition composé de défauts linéaires parallèles à l'axe de flexion. Si a est le côté de la maille cubique de l'aluminium, et θ, l'angle de flexion, la périodicité de la structure dans la direction du plan de joint perpendiculaire à [001] est $p = a/\theta$. On admet, par ailleurs, que le déplacement $\vec{U}$ que subit chaque atome au voisinage du joint de grains, quand celui-ci est construit par raccordement de deux réseaux parfaits, est perpendiculaire à l'axe de flexion. Observée en microscopie électronique par transmission, une telle structure donnera lieu à un contraste. En effet, les atomes situés au voisinage du joint, déplacés de la position qu'ils devraient occuper dans le réseau parfait, introduisent un déphasage qui vaut $\alpha = 2\pi \vec{g}.\vec{U}$ (2), $\vec{g}$ désignant le vecteur du réseau réciproque correspondant à la tache sur laquelle l'échantillon se trouve en position de Bragg. Il est donc clair que α est nul, si $\vec{U}$ est perpendiculaire à $\vec{g}$. Ici, en choisissant pour $\vec{g}$ le vecteur [002], les hypothèses précédentes conduiraient à une extinction du joint de grains. Or l'expérience montre qu'il n'en est rien (*fig.* 1) : c'est au contraire dans ces conditions que le contraste est meilleur. Il ne semble pas possible, lorsque l'axe de flexion est l'axe [001], de supposer que le déplacement $\vec{U}$ ne soit pas perpendiculaire à [001] : nous allons donc faire un examen critique des hypothèses de la théorie du contraste.

La théorie dynamique de la diffraction des électrons consiste à étudier les solutions de l'équation de Schrödinger avec des conditions aux limites imposées :

$$(1) \qquad \Delta\psi(\vec{r}) + \frac{2me}{\hbar^2}\left[E + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = 0.$$

Lorsque l'électron se déplace dans un cristal parfait, le potentiel cristallin $V(\vec{r})$ peut être décomposé en série de Fourier dans l'espace réciproque :

$$\frac{2me}{\hbar^2} V(\vec{r}) = \sum_g V_g \exp(2\pi i \vec{g}.\vec{r}). \quad (2)$$

Le calcul est fait dans le cadre de l'approximation à deux ondes : seuls sont retenus les termes du potentiel relatifs à l'onde transmise et à l'onde

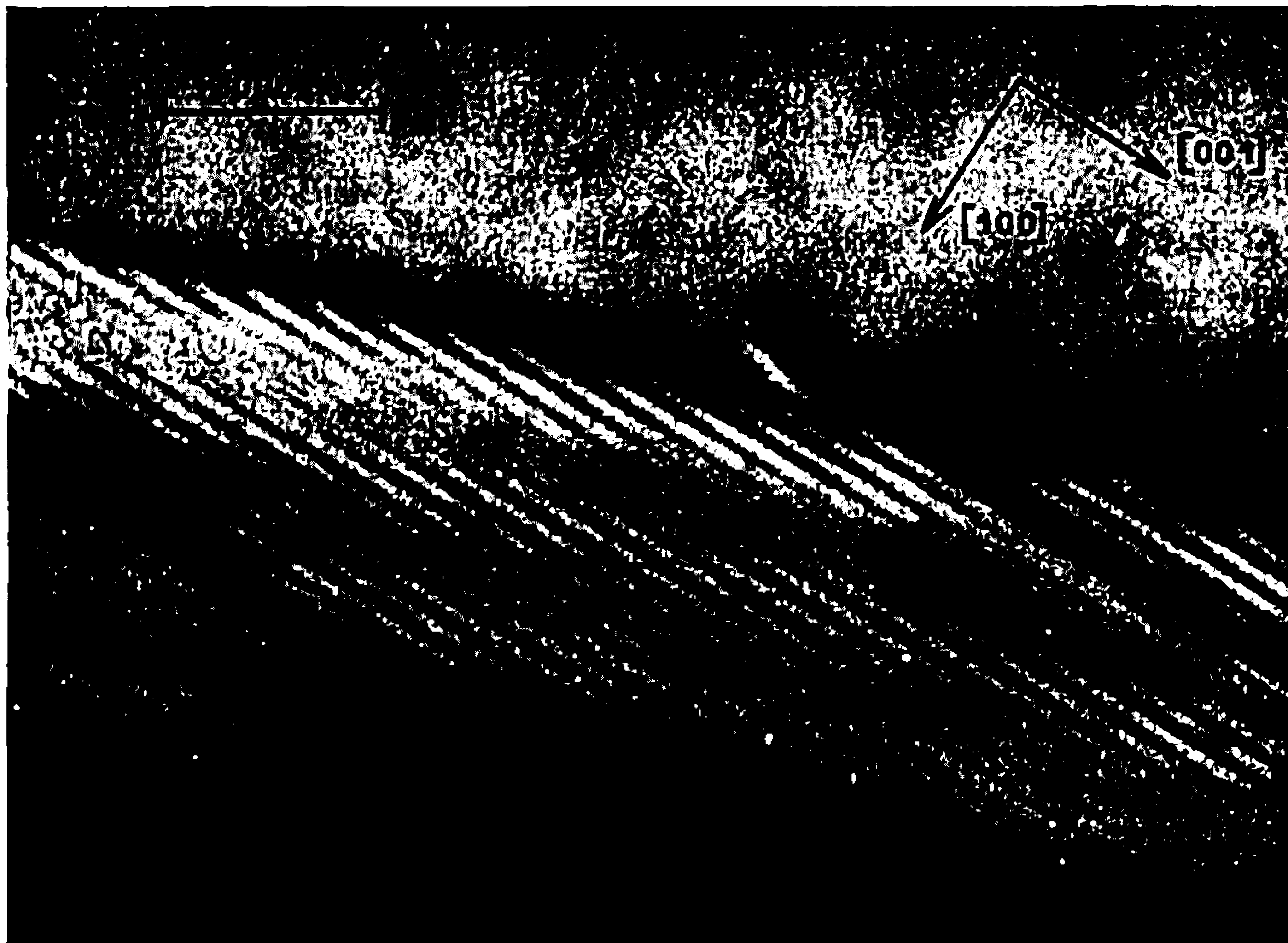


Fig. 1. — Joint de flexion symétrique de 1° autour de [001]. Lame parallèle au plan de joint. $\vec{g} = [002]$.

diffractée; si la tache de diffraction utilisée correspond au vecteur $\vec{g}_0$, (2) peut être remplacé par (3) :

$$V_0 + V_{g_0} \exp(2\pi i \vec{g}_0.\vec{r}) + V_{-g_0} \exp(-2\pi i \vec{g}_0.\vec{r}). \quad (3)$$

Lorsque l'électron se déplace dans un cristal déformé, on remplace $V(\vec{r})$ par $V[\vec{r} - \vec{U}(\vec{r})]$ (²). Nous admettrons que $\vec{U}$ au voisinage du joint de grains est trop important pour que l'on puisse faire cette approximation. Le problème qui se pose ici est analogue à celui de la diffraction des électrons par le « cœur » d'une dislocation.

Le modèle de joint de grains avancé est le suivant. On suppose que la lame bicristalline est composée de trois réseaux superposés (*fig.* 2) : A, B, réseaux des deux grains et C, réseau de transition qui constitue le joint de grains. A et B sont identiques et désorientés l'un par rapport à l'autre;

ils ont, en commun, le plan (001). On impose à C la seule condition d'avoir en commun avec A et B, le plan (001). Le système d'axes utilisé est :

Oz parallèle au faisceau incident;

Oy parallèle à [001];

Ox parallèle à [100].

Si $\vec{g}_0$ est [002], pour A et B, (3) s'écrit

$$V_0 + V_1 \exp\left(4\pi i \frac{y}{a}\right) + V_{-1} \exp\left(-4\pi i \frac{y}{a}\right) \tag{4}$$

et pour C :

$$V_0 + V_2 \exp\left(4\pi i \frac{y}{a}\right) + V_{-2} \exp\left(-4\pi i \frac{y}{a}\right), \tag{5}$$

V_2 est ici sensiblement différent de V_1.

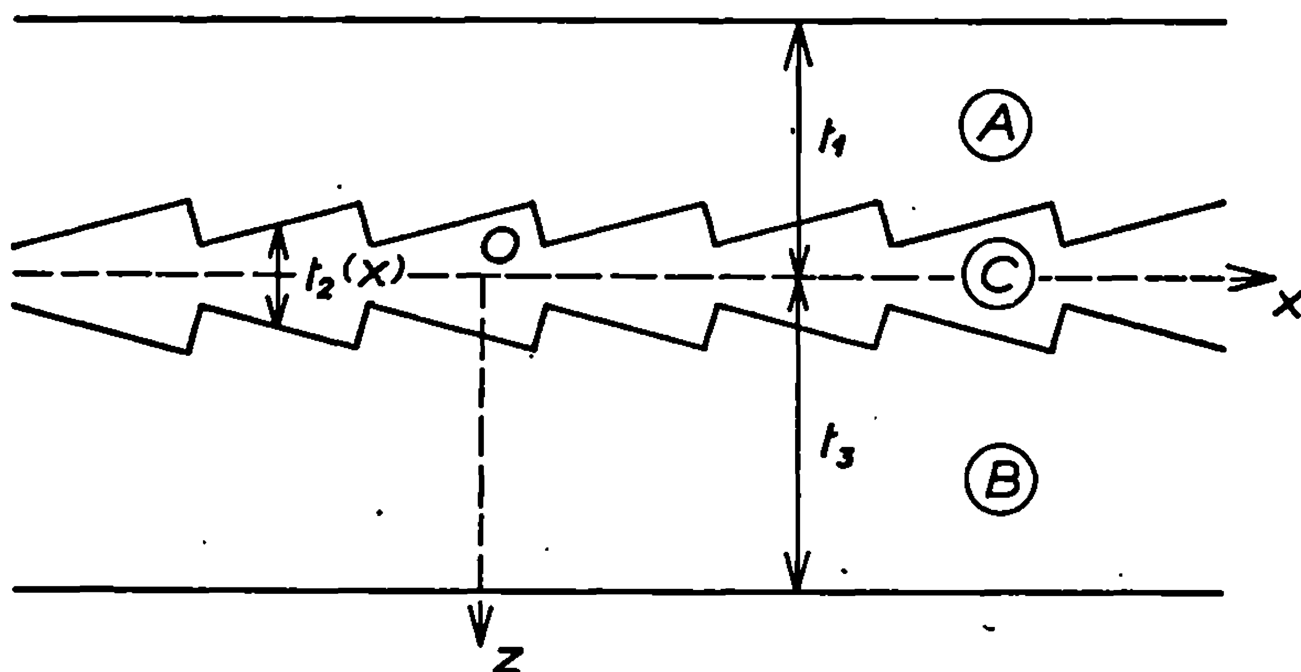


Fig. 2. — Modèle de lame mince bicristalline.

La figure 2 indique le sens de t_1, t_2 et t_3 ($t = t_1 + t_3$). La structure du joint étant périodique, il est naturel de supposer que t_2 est une fonction périodique de x et ne dépend pas de y.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans ce cas particulier [(2), (3)] conduit à une expression simple pour l'intensité diffractée I_S :

$$I_S = \sin^2 \frac{\pi}{2k_0} [\,|V_1|\,t + t_2(x)\,(\,|V_2| - |V_1|\,)],$$

k_0 est le module du vecteur d'onde de l'onde incidente.

Cette formule fournit une interprétation des diverses caractéristiques du contraste observé :

— I_S ne dépend que de x et a la période de $t_2(x)$: la micrographie comportera donc un système de franges parallèles à [001] et de période p.

— I_S ne dépend pas de t_1 mais seulement de l'épaisseur totale t de la lame.

Ces conclusions sont bien conformes à l'expérience : il est donc très vraisemblable que le contraste que nous observons dans des conditions

où les considérations classiques prévoient l'extinction, provient du fait que le remplacement de $V(\vec{r})$ par $V[\vec{r} - \vec{U}(\vec{r})]$ n'est plus valable au voisinage du cœur d'un défaut réticulaire (ici un joint de grains).

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) J. Lévy et C. Goux, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 273.
(2) P. B. Hirsch et coll., *Electron Microscopy of ihin crystals*, Butterworths, 1965.
(3) S. Amelinckx, *The direct observation of dislocations*, Academic Press, 1964.

(Laboratoire de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel, Saint-Étienne, Loire.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Conductivité des polymères : Influence de l'état hygrométrique et de l'état acide-base sur la conductivité de la poly-4 vinyl pyridine.* Note (*) de MM. Michel Petit, Hubert Haas et Marcel Jozefowicz, présentée par M. Georges Champetier.

Les variations de la conductivité à l'état solide de la poly-4 vinyl pyridine et de ses complexes acides, formés avec l'acide perchlorique et l'eau, ont été étudiées en fonction des différents paramètres : température, temps, masse moléculaire du polymère, degré d'avancement des réactions de formation de complexes.
Des corrélations ont été établies entre les variations de la conductivité et celles des paramètres descriptifs de l'état acide-base et d'hydratation des échantillons.

Les résultats antérieurement obtenus [(1), (2)] concernant les propriétés de conductivité des complexes de transfert de charge, préparés à partir d'un certain nombre de donneurs électroniques polymères, nous ont conduits à déterminer l'influence de l'addition de complexants sur la conductivité de la poly-4 vinyl pyridine.

A cette fin, nous avons entrepris l'étude de l'action d'agents complexants acides, tels que l'eau et l'acide perchlorique, sur la conductivité de la poly-4 vinyl pyridine. En effet, les propriétés de conductivité de ce polymère sont modifiées par l'absorption d'eau, ainsi que par l'addition d'acide perchlorique, monoacide généralement fort dans les solvants et stable dans notre domaine.

1. Obtention des échantillons et techniques de mesure. — Les polymères sont obtenus par polymérisation radicalaire de la vinyl-4 pyridine selon la technique décrite par Fuoss (3). La masse moléculaire moyenne déterminée par viscosimétrie varie selon les conditions opératoires entre 120 000 et 1500 000.

Les échantillons d'état acide-base variable sont préparés par neutralisation progressive contrôlée (4), dans l'eau ou dans le méthanol, du polymère totalement acidifié.

Les différents échantillons secs de perchlorates sont disposés dans des réacteurs clos, où des solutions isotoniques maintiennent constante la pression partielle de vapeur d'eau. Lorsque l'équilibre d'échange est atteint, le produit est pastillé pendant 3 mn sous 10 t/cm², et sa conductivité observée de — 35 à + 80°C.

La cellule de mesure, les conditions opératoires relatives à la détermination de la résistivité de l'échantillon ont été décrites par ailleurs (5). Les résultats obtenus sont compris dans un domaine de dispersion inférieur à 20 % lorsque les effets de relaxation mécanique de la pastille ont cessé.

2. Résultats et discussion. — L'examen de l'ensemble des résultats obtenus fait apparaître que :

1° La masse moléculaire du polymère n'influe pratiquement pas sur la conductivité.

2° Pour des températures variables, la conductivité obéit à une loi de la forme

$$\sigma = \sigma_0 \exp^{-\frac{\Delta E}{kT}},$$

où ΔE, l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,7 eV.

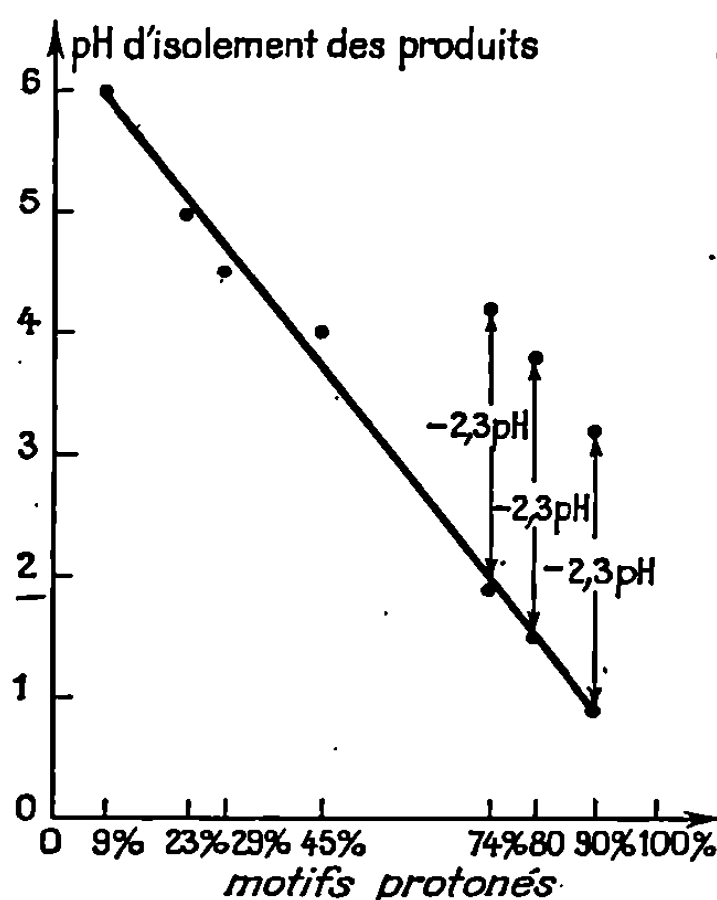


Fig. 1. — Variation du nombre de motifs acides des perchlorates de poly-4 vinylpyridinium en fonction du pH des solutions aqueuses ou méthanoliques en équilibre d'échange d'ion hydrogène avec le polymère.

← 2,3 pH ——— Écart standard entre les échelles de pH dans l'eau et dans le méthanol.

3° Les variations de la conductivité en fonction du temps diffèrent selon la température ; il est possible d'observer trois régimes de conduction :

— aux températures élevées, un régime transitoire, assez peu reproductible, dont les caractéristiques permettent de penser qu'il implique des porteurs ioniques majoritaires ;

— aux températures intermédiaires, un régime stable ;

— aux basses températures, un régime transitoire pour lequel la résistivité croît jusqu'à une valeur limite stable.

Nous avons associé, empiriquement, aux transitions entre les différents régimes de conduction, des températures et des conductivités critiques. L'étude de ces caractéristiques critiques nous a permis de constater que les niveaux des conductivités critiques n'étaient pas affectés par l'état acide-base ou d'hydratation du polymère.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 2. — Variation de la résistivité, à 25°C, des perchlorates de poly-4 vinylpyridinium en fonction du pH des solutions aqueuses ou méthanoliques en équilibre d'échange d'ion hydrogène avec le polymère.

————————	0 %	d'humidité relative dans l'atmosphère en équilibre d'échange de vapeur d'eau avec le polymère.
—— —— —— ——	16	
——— – ——— – ——— –	32	
- - - - - - - - - - - - - -	55	
—+—+—+—+—	66	

Fig. 3. — Variation de la résistivité, à 25°C, des perchlorates de poly-4 vinylpyridinium en fonction de l'humidité relative dans les atmosphères en équilibre d'échange de vapeur d'eau avec les échantillons.

————————————	Perchlorate	à	9 %	de motifs	acides
—— —— —— ——	»	à	23	»	»
—— – —— – —— –	»	à	29	»	»
- - - - - - - - - - - - - - - - -	»	à	45	»	»
———+———+———	»	à	74	»	»
+—+—+—+—+—+	»	à	80	»	»
—++—++—++—+	»	à	90	»	»
++++++++++++	»	à	100	»	»

4° Il est possible d'établir des corrélations (*fig.* 1, 2, 3) entre les variations de la conductivité et celles des paramètres caractéristiques de l'état acide-base et d'hydratation, respectivement exprimés par :

— le pH des solutions aqueuses ou méthanoliques en équilibre d'échange d'ions hydrogènes avec le polymère, ou le taux de motifs acides dans celui-ci;

— la pression partielle de vapeur d'eau dans les atmosphères en équilibre d'échange d'eau avec le polymère ou la concentration de l'eau dans celui-ci.

Il est à noter que nous avons choisi comme écart standard entre les échelles de pH dans l'eau et dans le méthanol, la valeur de 2,3 pH [6] voisine des données publiées [7].

3. Conclusion. — Il apparaît donc qu'il existe des relations simples entre les variations de la conductivité de la poly-4 vinyl pyridine et de ses complexes acides et celles des paramètres thermodynamiques caractéristiques de l'état physicochimique des échantillons.

De ce point de vue, les résultats sont analogues aux observations effectuées antérieurement sur des polymères de nature très différente, comme les polyanilines ou les « nylons » [(4), (8)].

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une action concertée de recherche de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique sur la Chimie Macromoléculaire.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) J. H. Lupinski, K. D. Kopple et J. J. Hertz, *J. Polym. Sc.*, part C, 16, 1967, p. 1561.
(2) M. M. Labes, *Macromolecular Chemistry*, 2, International Symposium, Prague, 1965; Special Lectures, Butterworths, Londres, 1966, p. 275.
(3) E. B. Fitzgerald et F. Fuoss, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1603.
(4) M. Jozefowicz, L. T. Yu, G. Belorgey, M. F. Combarel et R. Buvet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 459.
(5) M. Jozefowicz, L. T. Yu, M. S. Borredon et R. Buvet, *J. Polym. Se.*, part C, 16, 1967, p. 2931.
(6) J. L. Debionne, Communication particulière.
(7) C. L. de Ligny, P. F. M. Luykx, Miss M. Rehbach et Miss A. A. Wieneke, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 699.
(8) L. T. Yu, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 677.

(Centre de 1er cycle, Faculté des Sciences de Nancy, boulevard des Aiguillettes, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude du module complexe de torsion du chlorure de polyvinyle en fonction de la température. Cas du chlorure de polyvinyle plastifié.* Note (*) de M. **Jean Beautemps**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des variations, en fonction de la température, du module complexe de torsion de deux lots de chlorure de polyvinyle plastifié, de stéréorégularités différentes montre que les caractéristiques de stéréorégularité déterminées sur les produits tels quels se retrouvent sur les produits plastifiés, et que tous les plastifiants n'agissent pas de la même manière.

Introduction. — L'étude a porté sur les lots de chlorure de polyvinyle nos 1 et 5 déjà étudiés précédemment ([1]) dont nous rappelons les caractéristiques dans le tableau ci-dessous :

Lot.	Température de polymérisation (°C).	Système catalytique.	Indice de viscosité A.F.N.O.R.
1.........	+ 65	Peroxyde de lauroyle	88
5.........	— 10	Peroxyde de trichloracétyle + agent de transfert	100

Ces produits, polymérisés en suspension, ont des masses moléculaires voisines (indices de viscosité A.F.N.O.R. voisins); ils diffèrent par leur stéréorégularité, conditionnée par la température de polymérisation [([2]), ([3])].

Préparation des échantillons. — Les produits en poudre sont stabilisés avec 3 % de bis-(isooctyloxycarbonylméthylthio)-dibutylstannane. On y incorpore la quantité voulue de plastifiant, l'homogénéisation et la mise en forme s'effectuant par travail au mélangeur à cylindres et moulage. Les températures de travail et de moulage sont réduites au minimum pour obtenir des plaques d'aspect homogène sans dégrader le produit. On a préparé de la sorte des produits à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 40 % de phtalate dioctylique (D. O. P.) et 5, 10, 20, 30 et 40 % de phosphate tricrésylique (T. C. P.).

Résultats. — Le pendule de torsion utilisé a été décrit précédemment ([1]). Les courbes module complexe de torsion-température ont l'allure générale de celles obtenues avec les produits non plastifiés, d'autant plus décalées vers les basses températures que la teneur en plastifiant est importante.

— *Domaine d'absorption* β : Celui-ci se déplace très légèrement vers les basses températures quand le taux de plastifiant augmente; l'intensité des maximums de G'' et Δ/π diminue, ceux-ci devenant à peine perceptibles pour les produits plastifiés à 20 %. La température de polymérisation et la nature du plastifiant n'ont aucune influence spécifique dans ce domaine.

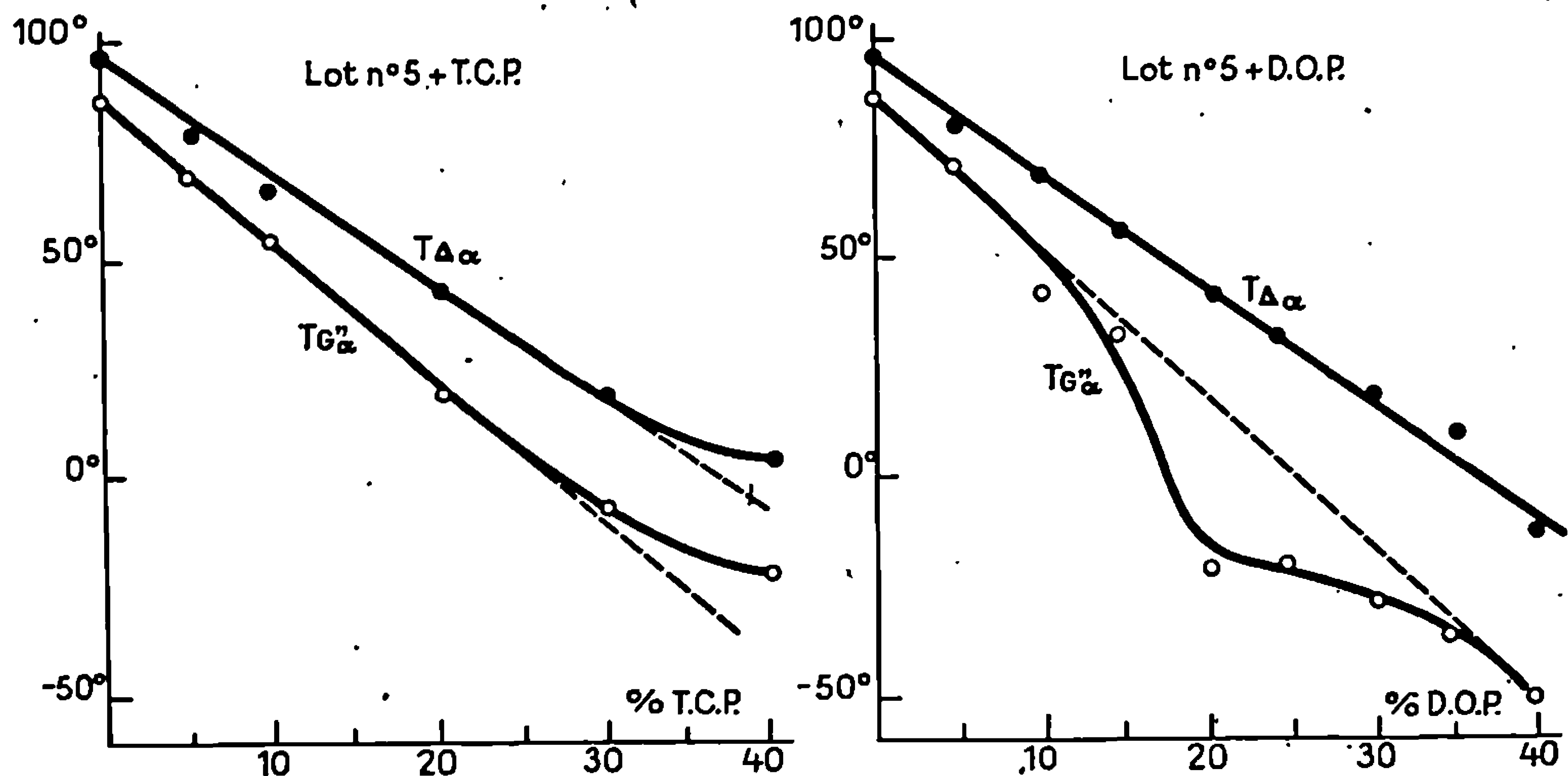


Fig. 1. — Variation de $T\Delta_\alpha$ et de $T_{G''}$ en fonction du taux de plastifiant.

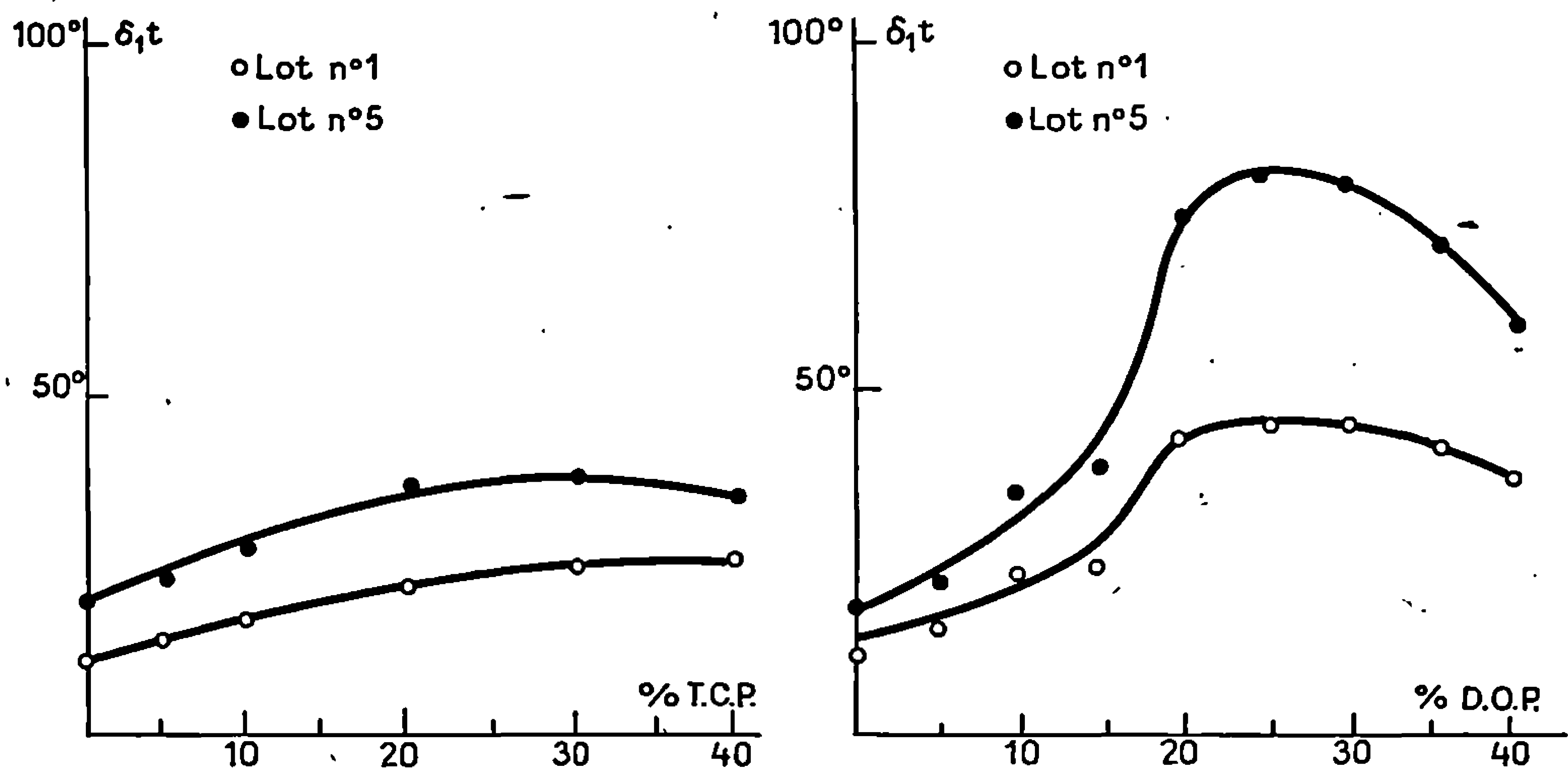


Fig. 2. — Variation de $\delta_1 t$ en fonction du taux de plastifiant.

— *Domaine d'absorption* α : La figure 1 montre les variations de la température du maximum α de G'' et Δ/π en fonction de la teneur en plastifiant pour le lot n° 5. On obtient des résultats semblables avec le lot n° 1. On note une variation anormale de la température du maximum de G'' pour les produits plastifiés au D. O. P. entre 10 et 35 %.

La figure 2 montre les variations de $\delta_1 t$ [4] en fonction de la teneur en plastifiant et de sa nature pour les deux lots de produits. On obtient des courbes semblables avec $\delta_2 t$ [4].

A la précision des mesures près, dans tous les cas, les valeurs de $\delta_1 t$ et $\delta_2 t$ obtenues avec le lot n° 5 sont toujours plus élevées qu'avec le lot n° 1, dans un rapport moyen de 1,6. Il semble bien que ce rapport soit lié à la stéréorégularité des produits.

CONCLUSION. — L'étude que nous avons effectuée sur le chlorure de polyvinyle plastifié montre que le domaine d'absorption α est fortement influencé par la teneur en plastifiant et par sa nature. Toutefois, pour un plastifiant donné, les caractéristiques de stéréorégularité relative subsistent entre les produits, au moins lorsqu'ils ont la même masse moléculaire moyenne.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat de recherches passé avec la D.G.R.S.T.

(*) Séance du 5 juin 1968.

(1) BEAUTEMPS, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1757.
(2) FORDHAM et coll., *J. Pol. Sci.*, 41, 1959, p. 73.
(3) TAKEDA, *J. Pol. Sci.*, 57, 1962, p. 383.
(4) La signification de $\delta_1 t$ et $\delta_2 t$ a été mentionnée dans (1).

(Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, Centre de Recherches des Carrières, Saint-Fons, Rhône.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'application de la chromatographie en phase gazeuse à l'étude des interactions entre les vapeurs et les fibres textiles.* Note (*) de MM. **Bernard Chabert** et **Georges Edel**, présentée par M. Georges Champetier.

La loi fondamentale de la chromatographie gaz-solide est vérifiée pour des colonnes remplies d'éléments de fibres textiles (polypropylène, polyamide 66). Il est possible d'en déduire la chaleur molaire d'adsorption de différentes vapeurs sur ces fibres. Cette technique chromatographique pourra être utilisée ultérieurement pour l'étude de la structure des fibres et de ses modifications éventuelles par l'intermédiaire des isothermes de sorption.

La chromatographie gaz-solide est caractérisée par une relation entre la température de la colonne, la chaleur molaire d'adsorption et le volume de rétention d'une vapeur dans la colonne.

$$\operatorname{Log} V_g = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{Cte},$$

avec

$$V_g = \frac{273}{mT} t'_r \, Ds \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^3 - 1};$$

V_g, volume de rétention spécifique en mètres cubes;
m, masse de la phase fixe dans la colonne en kilogrammes;
T, température de la colonne en degré Kelvin;
t'_r, temps de rétention réduit en secondes;
Ds, débit du gaz vecteur à la sortie de la colonne en mètres cubes par seconde;
P_e et P_s, pression d'entrée et pression de sortie du gaz vecteur en pascals;
ΔH, chaleur molaire d'adsorption en joules;
R, constante des gaz parfaits $= 8{,}31\ J(^{\circ}K)^{-1}\ (\text{mole})^{-1}$.

Cette technique constitue un moyen d'accéder à la chaleur molaire d'adsorption ΔH d'une vapeur sur une phase fixe. Or ΔH est liée aux caractéristiques de l'adsorbant solide telles que sa nature chimique et sa surface spécifique ([1]). Dans le domaine textile, un certain nombre d'auteurs, à l'aide de méthodes volumétriques, ont étudié la structure supramoléculaire des fibres à partir de leurs propriétés de sorption vis-à-vis de différentes vapeurs [([2]) à ([6])].

Il y a lieu de voir si la chromatographie gaz-solide convient pour de telles études. Pour cela, nous avons vérifié au préalable pour deux types de fibres textiles : polypropylène (« Meraklon ») et polyamide 66 (« Nylon ») utilisées comme adsorbant, que la loi fondamentale de la chromatographie s'applique effectivement.

L'appareillage utilisé est constitué par un chromatographe comportant un catharomètre comme détecteur. La colonne en verre (longueur : 440 mm; diamètre intérieur : 4 mm) est remplie d'éléments de fibres dont la longueur est de l'ordre de 3 mm. La quantité de liquide injectée à l'aide d'une microseringue est de 10 μl. L'arrivée de la vapeur dans le détecteur après la traversée de la colonne se traduit par l'apparition sur l'enregistrement

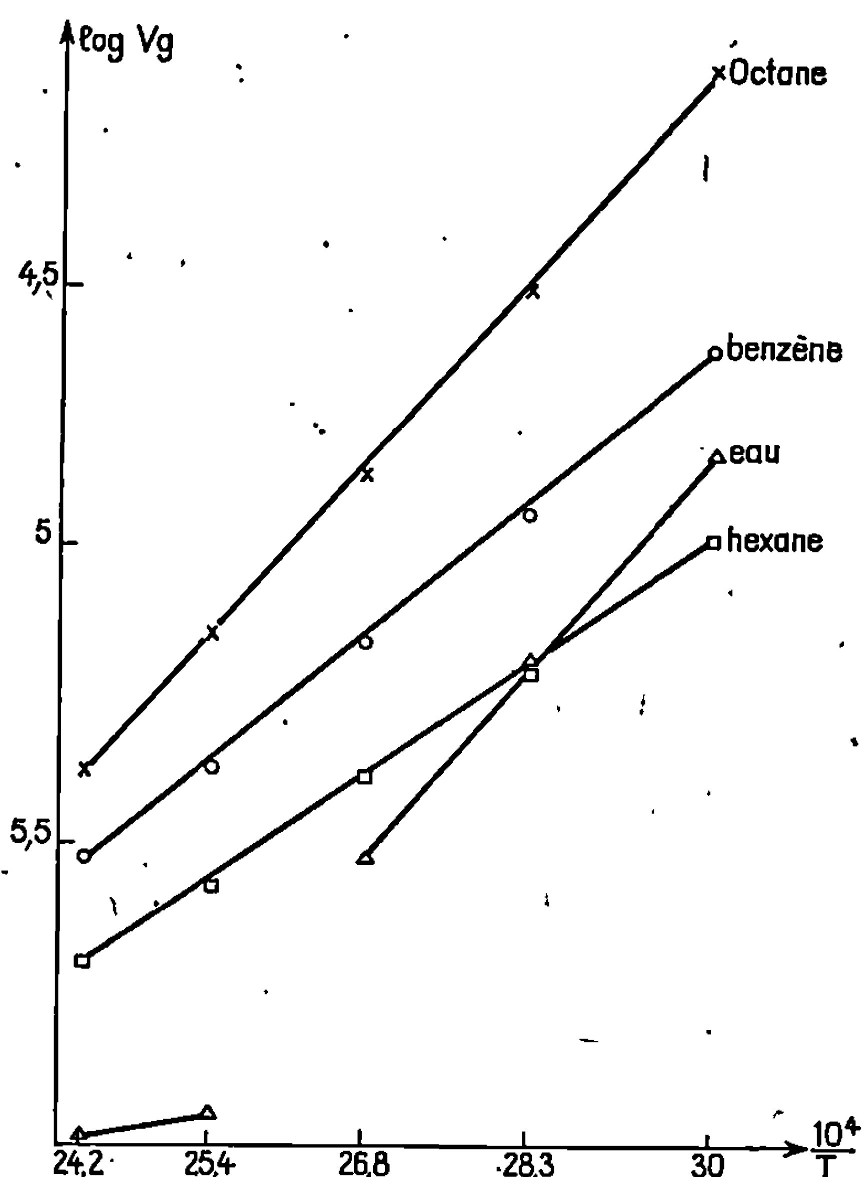


Fig. 1.

d'un pic dont la distance à l'origine et la forme sont caractéristiques des conditions opératoires.

Les adsorbats sur lesquels a porté l'étude sont : l'eau, le benzène, l'hexane et l'octane. Les essais ont été effectués à des températures comprises entre 40 et 140°C. Pour chacune des vapeurs, on a tracé la courbe représentant la variation du logarithme du volume de rétention spécifique en fonction de l'inverse de la température absolue.

1. Cas du polypropylène. — Pour des injections de benzène, d'hexane et d'octane, les pics obtenus ont la même forme à toutes les températures considérées; ils présentent tous une légère traînée. Le tableau I donne les valeurs des volumes de rétention spécifiques (en mètres cubes $\times 10^{-5}$) obtenues pour différentes températures de colonne. La variation linéaire de $\log V_g$ en fonction de $1/T$ se trouve confirmée dans tout le domaine considéré (*fig.* 1).

TABLEAU I.

	60°C.	80°C.	100°C.	120°C.	140°C.
Benzène.....	2,936	1,410	0,795	0,473	0,337
Hexane.....	1,336	0,705	0,466	0,292	0,212
Octane......	9,512	3,780	1,621	0,850	0,475
Eau........	1,876	0,797	0,331	0,111	0,100

Par contre, pour l'eau, la forme du pic subit une modification notable au-delà de 100°C (*fig.* 2), ce qui explique la discontinuité observée (*fig.* 1) à ce niveau pour la droite log $V_g = f(1/T)$.

A partir des différentes vapeurs contenues dans le tableau I, on peut calculer la chaleur d'adsorption molaire ΔH (tableau II) de chaque vapeur

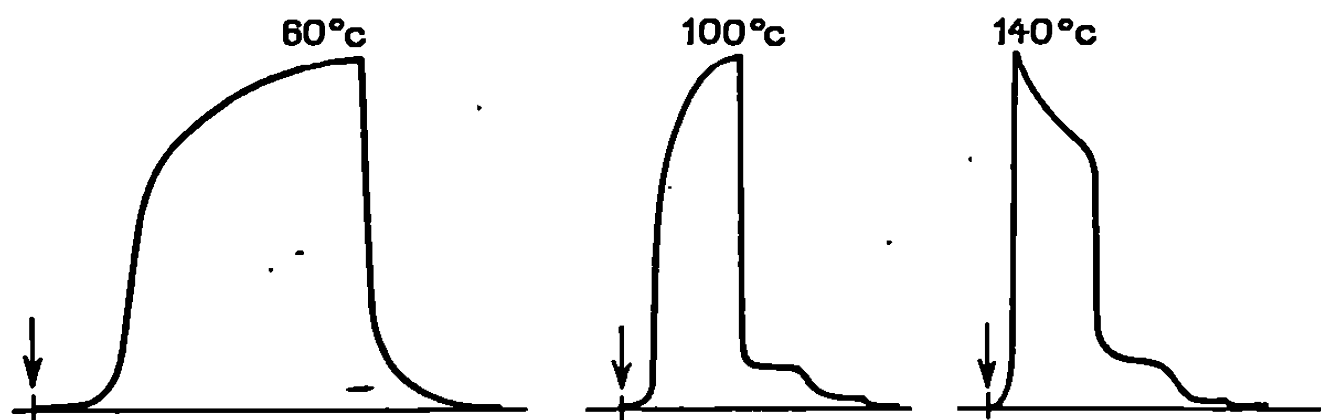


Fig. 2. — Formes de chromatogrammes obtenus avec la vapeur d'eau à différentes températures de colonne.

sur la fibre textile par la méthode des moindres carrés qui donne directement la pente *a* de la droite,

$$\log V_g = \frac{-\Delta H}{2,3RT} + \text{Cte} \qquad \text{d'où} \qquad \Delta H = -2,3aR.$$

Dans le cas de l'eau, la chaleur d'adsorption molaire a été calculée seulement dans le domaine de température compris entre 60 et 100°C.

TABLEAU II.

	Nature de l'adsorbat.			
	Benzène.	Hexane.	Octane.	Eau.
Chaleur d'adsorption molaire (kcal/mole).............	—7,27	—6,09	—10,13	—10,56

Il est apparu également intéressant d'étudier l'influence des quantités d'adsorbat injectées sur la mesure des chaleurs molaires d'adsorption. Pour cela, nous avons injecté des quantités croissantes d'échantillons : 1, 2, 4, 6, 8, 10 μl et tracé les droites log $V_g = f(1/T)$ relatives à chacun de ces volumes. Nous avons obtenu pour chaque type de vapeur une série de

droites parallèles. Les chaleurs d'adsorption molaires sont donc indépendantes des quantités injectées dans le domaine étudié.

2. Cas du polyamide 66. — Seuls les chromatogrammes obtenus par injection d'eau se sont avérés exploitables. Les autres vapeurs ne sont pas suffisamment retenues par la fibre pour permettre des mesures valables des temps de rétention. Les essais ont été effectués entre 40 et 100°C. Comme précédemment, on aboutit à une relation linéaire entre Log V_g et $1/T$ (tableau III).

Tableau III.

Température (°C)...	40.	60.	80.	100.
V_g ($m^3 \times 10^{-5}$).....	4,575	1,282	0,518	0,195

La pente de la droite Log $V_g = f(1/T)$ permet d'accéder à la valeur de la chaleur molaire d'adsorption de la vapeur d'eau sur les fibres de polyamide 66 dans le domaine considéré :

$$H = -11,52 \text{ kcal/mole.}$$

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) A. V. Kiselev, *in* J. Calvin et R. A. Keller, *Advances in chromatography*, Marcel Dekker, Inc., New-York, 4, 1967, p. 113 à 206.
(2) J. Chabert, *Thèse*, Université de Paris, 1er juin 1966.
(3) C. M. Hunt, R. L. Blaine et J. W. Rowen, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 43, 1949, p. 547.
(4) J. W. Rowen et R. L. Blaine, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 39, 1947, p. 479.
(5) B. Leclercq, *Bull. I. T. F.*, 22, n° 34, 1968, p. 28.
(6) B. R. Porter et S. P. Schreiber, *Textile Research Journal*, 37, n° 11, 1967, p. 999.

(*Faculté des Sciences de Lyon, Laboratoire de Chimie du* 1er *cycle*, III, 43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône* et *Centre de Recherches de la Soierie et des Industries textiles*, 7, *rue Saint-Polycarpe, Lyon*, 1er, *Rhône*.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Variation discontinue de l'indice de repliement des chaînes macromoléculaires lors du recuit isotherme du polyoxyéthylène* H.10000. Note (*) de MM. **Pierre Spegt** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'une étude systématique de l'état cristallin des polymères, nous avons récemment considéré le cas d'un polyoxyéthylène de masse moléculaire $M_n = 9\,500$ (échantillon H.10000 des Établissements Hoechst; $M_w/M_n = 1,2$), cristallisé à différentes températures à partir de l'état fondu. Nous avons montré (1) que l'épaisseur des lamelles augmente avec la température de cristallisation d'une manière discontinue, l'indice de repliement (2) ν des chaînes macromoléculaires ne prenant que des valeurs entières ($\nu = 4$, 3, 2 et 1). Quelques expériences préliminaires (3) nous ont montré d'autre part que ce même polymère, porté à une température supérieure à celle à laquelle il a été préalablement cristallisé, présente des lamelles dont l'épaisseur accrue correspond également à un sous-multiple entier de la longueur totale des chaînes.

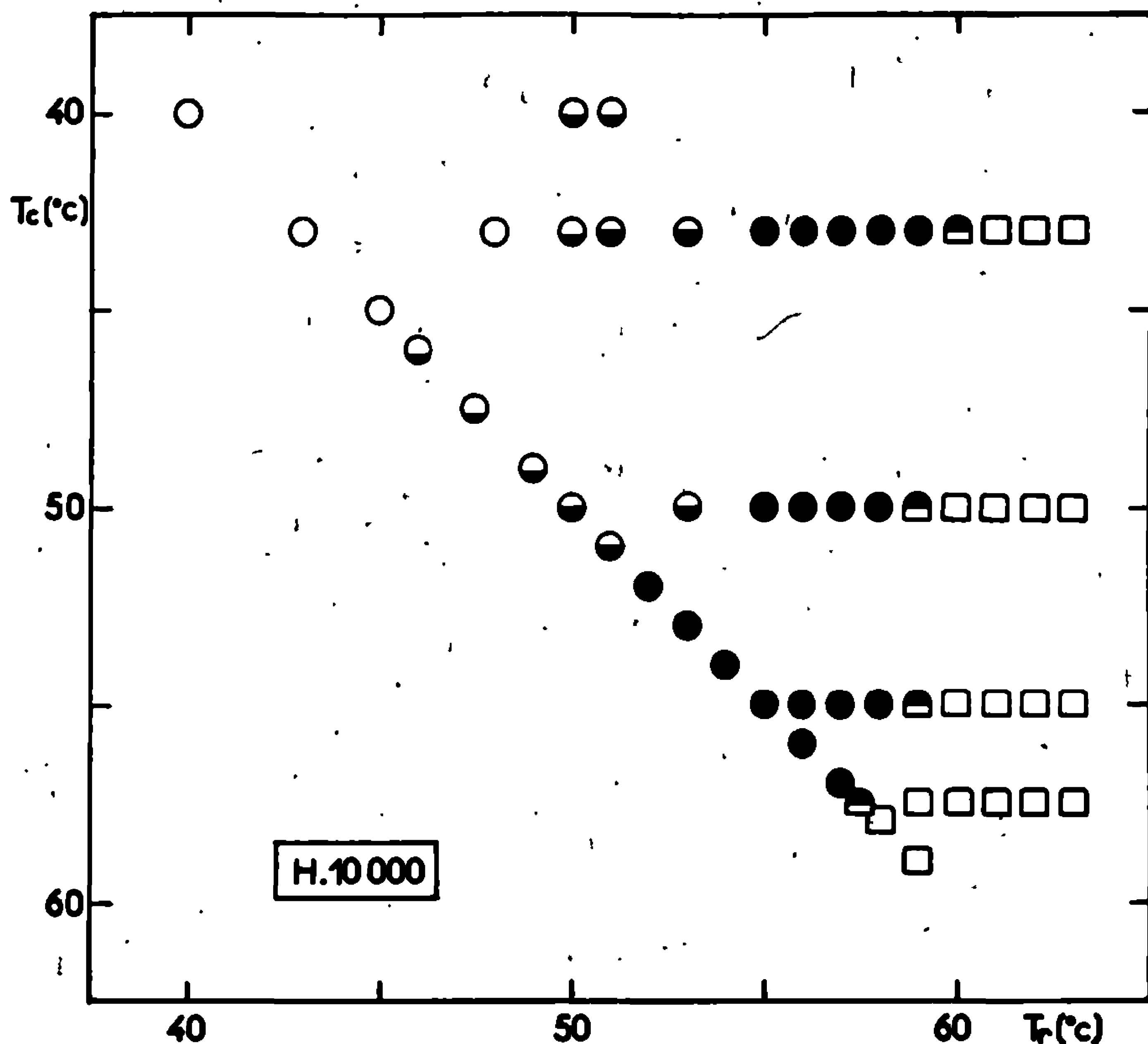
Ces expériences suggèrent que le dépliement par étapes des chaînes, observé dans l'ordre des températures croissantes, peut se produire aussi bien par recuit que par cristallisation directe. Il nous a paru intéressant de vérifier ce point, car si tel s'avère être le cas, une comparaison des températures où se modifie l'épaisseur des lamelles lors des deux processus fournira des renseignements précieux sur le mécanisme de cristallisation des polymères et sur la stabilité vis-à-vis de la température des lamelles et des phases mises en jeu.

Nous avons respecté dans ce travail le protocole expérimental suivant. Enfermé dans une cellule étanche, le polymère (4) est porté à 80°C et maintenu en fusion pendant 15 mn; il est ensuite cristallisé à la température T_c, puis recuit pendant une semaine à la température T_r, supérieure à T_c. Il est enfin trempé à 25°C et examiné par diffraction des rayons X. Nous avons choisi quatre températures de cristallisation : $T_c = 43$, 50, 55 et 57,5°C, et pour chacune d'elles toute une série de températures T_r de recuit régulièrement espacées, comprises entre T_c et 63°C (cette dernière étant de quelques degrés inférieure à la température de fusion du polymère).

L'analyse des diagrammes de diffraction enregistrés nous a permis de constater que, d'une manière générale, les indices de repliement des chaînes sont entiers. Ainsi donc les structures obtenues par cristallisation directe et par recuit sont identiques, et l'épaisseur des lamelles varie dans les deux processus d'une manière analogue avec la température. Nous avons représenté schématiquement nos résultats, en portant dans un graphique,

pour les quatre températures de cristallisation considérées, le type de lamelles rencontrées en fonction de T_r (*fig.*). Il est à noter que ce mode de représentation fait figurer sur la diagonale les expériences pour lesquelles $T_r = T_c$, c'est-à-dire les cristallisations directes à partir de l'état fondu ([4]).

Portons maintenant notre attention sur les températures qui correspondent à une transition entre lamelles d'indices ν différents. La transition entre structures d'indices respectifs 4 et 3 (en abrégé : 4 → 3) s'effectuant à travers une zone de démixtion assez large, nous nous attacherons plus spécialement à l'examen de la transition 3 → 2 qui, elle, s'opère en revanche dans un domaine très étroit de températures (*fig.*). Dans le cas d'une cristallisation directe à partir de l'état fondu, cette transition s'effectue à 57,5°C; par recuit, on l'observe à 59°C pour les échantillons cristallisés à 50 et 55°C, et à 60°C pour les échantillons cristallisés à 43°C, soit à des températures très légèrement supérieures.



Évolution de la structure du polyoxyéthylène H. 10000 recuit :
○ ν = 4; ● ν = 3; □ ν = 2.
Les signes composés représentent des démixtions.

On pense généralement que la transformation structurale qui se produit lors du recuit, s'effectue à travers une fusion partielle du polymère. Dans une telle optique, on ne peut concevoir comme résultat d'un recuit qu'une

structure identique à celle qu'on obtiendrait par cristallisation directe du polymère fondu, à la température considérée; à défaut naturellement d'une transformation rapide et complète, on peut s'attendre également à obtenir une démixtion entre la structure initiale et la structure finale. Tel n'est pas cependant le cas de l'échantillon cristallisé à 43°C ($\nu = 4$) et recuit à 60°C. En effet, au lieu d'une structure d'indice $\nu = 2$, ou éventuellement, d'une démixtion entre structures d'indices 4 et 2, on obtient un mélange de lamelles d'indices 3 et 2. La transformation structurale qui accompagne le recuit semble donc beaucoup plus complexe. Sans préjuger des conclusions que nous espérons dégager de l'étude systématique que nous sommes en train de mener sur ce sujet, nous pensons que cette transformation s'effectue à l'état solide et avec une vitesse réduite (nos expériences duraient une semaine); et qu'elle met de plus en jeu la phase structurale intermédiaire correspondant à l'indice de repliement $\nu = 3$. A l'appui de cette interprétation, nous pouvons rappeler les résultats préliminaires que nous avions obtenus (3) dans l'étude de l'évolution du volume spécifique pendant le recuit et où nous avions constaté que les isothermes de recuit comportent, outre un maximum principal, un deuxième maximum plus ou moins prononcé, pouvant très bien être en relation avec l'apparition de la phase intermédiaire.

Loin d'être terminée, cette étude permet néanmoins de préciser les points suivants. Tout d'abord, la variation avec la température de l'épaisseur des lamelles cristallines se fait au cours du recuit de la même manière discontinue que lors de la cristallisation directe. Ensuite, les températures où s'opère le changement d'épaisseur, malgré un petit décalage qui pourrait être dû à la lenteur des transformations, sont sensiblement les mêmes dans les deux processus. Il semble enfin, et il s'agit là du point le plus marquant de notre travail, que dans son évolution, l'indice de repliement des chaînes prend successivement toutes les valeurs entières, intermédiaires entre la valeur initiale et la valeur finale.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) J. P. Arlie, P. Spegt et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5774; *Makromol. Chem.*, 104, 1967, p. 212.

(2) L'indice de repliement des chaînes est défini par le nombre de fois qu'une même macromolécule traverse de part en part les domaines cristallins de la structure lamellaire (1).

(3) P. Spegt et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 722.

(4) Nous avons utilisé le polyoxyéthylène H. 10000 des Établissements Hoechst. Cependant les résultats obtenus par cristallisation directe ne sont pas exactement ceux déjà publiés (1) car le polymère dont nous avons fait usage ici provient en fait d'un lot différent. Les structures sont identiques mais leur domaine d'existence est légèrement décalé; de plus, la zone de température où coexistent les lamelles d'indice $\nu = 4$ et $\nu = 3$ est plus importante.

(*Centre National de la Recherche Scientifique, Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sulfuration des bromure et iodure cuivreux par le sulfure d'hydrogène.* Note (*) de M. **Gérard Jeannin** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Georges Champetier.

Alors que la sulfuration du chlorure cuivreux obéit à une loi de type sigmoïde qui s'interprète à l'aide d'un modèle analogue à celui de Prout et Tompkins, la sulfuration des bromure et iodure cuivreux suit une loi qui exprime la formation d'un front réactionnel dont la vitesse de déplacement radial est constante.

A la suite de l'étude effectuée sur la sulfuration du chlorure cuivreux (1), il est apparu intéressant d'entreprendre, à titre comparatif, l'étude de la sulfuration du bromure et de l'iodure isomorphes du précédent et conduisant à la même variété de sulfure, la chalcosine orthorhombique αCu_2S.

Dans certaines conditions de température et de pression, ces deux réactions sont équilibrées et il est donc nécessaire de fixer les conditions expérimentales (température, pression de gaz sulfhydrique et masse initiale de l'halogénure) de telle manière que pour le volume donné de l'enceinte réactionnelle la pression partielle des gaz formés (HBr ou HI), qu'il est impossible de condenser en présence du sulfure d'hydrogène, reste inférieure d'un bout à l'autre de la réaction à la pression d'équilibre. Le rôle des facteurs thermodynamiques apparaît en effet, si l'on fait croître la masse de l'échantillon initial dans des conditions données de température et de pression : en dépit de la dispersion des grains d'halogénures sur le plateau de la nacelle supprimant le rôle perturbateur de l'écoulement gazeux à travers le lit de poudre (2), on observe une diminution de la vitesse globale de la réaction et une déformation des courbes d'avancement en fonction du temps. En outre, l'augmentation de la pression du sulfure d'hydrogène provoque un accroissement de la vitesse initiale et la formation d'une quantité rapidement importante de bromure ou d'iodure d'hydrogène qui, à l'interface, peut bloquer la réaction; celle-ci est alors limitée par l'écoulement des gaz réagissants et formés. Les courbes d'avancement de la réaction traduisent la complexité des mécanismes (*fig.* 1). Pour éliminer l'influence des facteurs thermodynamiques et atteindre la vitesse de la transformation proprement dite, nous avons utilisé des masses d'halogénures très faibles (de l'ordre de 4 mg) et limité la pression de sulfure d'hydrogène à 20 torr dans le cas de la sulfuration du bromure et 2 torr dans le cas de la sulfuration de l'iodure. Dans ces conditions, les vitesses de ces réactions deviennent respectivement mesurables à partir de 90 et 210°C.

La forme des courbes d'avancement, $\xi = f(t)$, en fonction du temps à température et pression constantes permet de supposer que le processus de germination aboutissant à la constitution d'un front réactionnel est très rapide (*fig.* 2). Des résultats analogues sont obtenus lorsque la réaction est effectuée sur des monocristaux d'iodure cuivreux ayant la forme de

tétraèdres d'environ 1 mm de côté, obtenus par évaporation d'une solution d'acide iodhydrique contenant 10 % d'iodure cuivreux. L'étude sur ces monocristaux s'est révélée particulièrement intéressante pour la connaissance morphologique du phénomène grâce aux observations effectuées

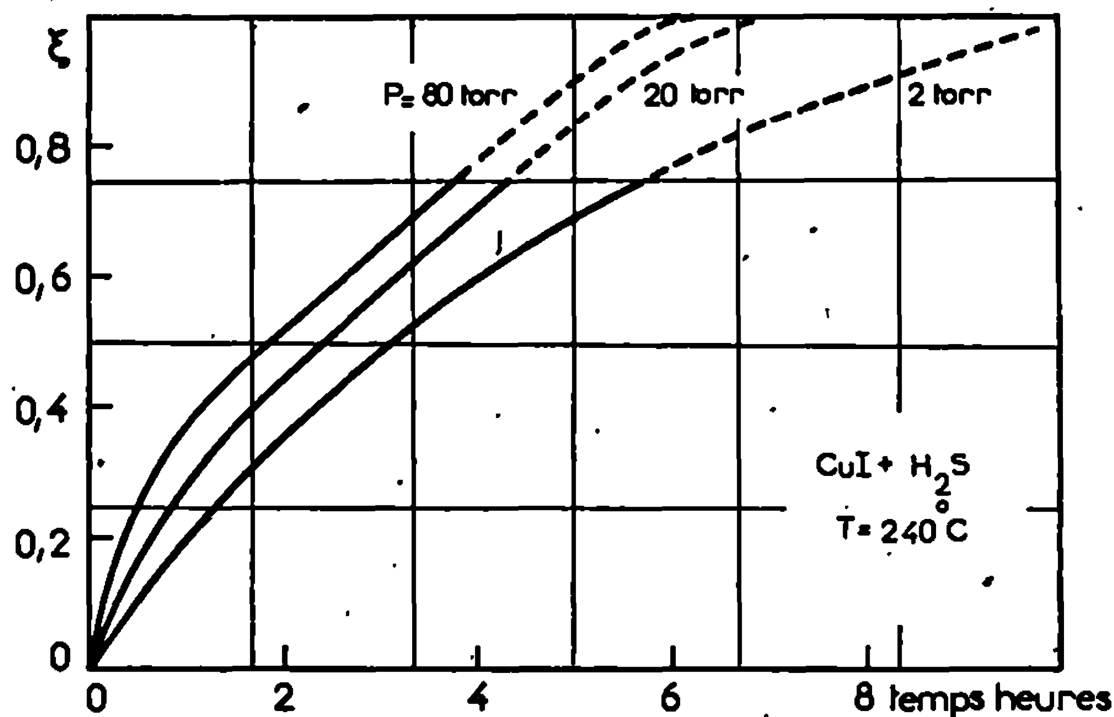


Fig. 1. — Influence de la pression de sulfure d'hydrogène sur la vitesse globale de sulfuration de l'iodure cuivreux.

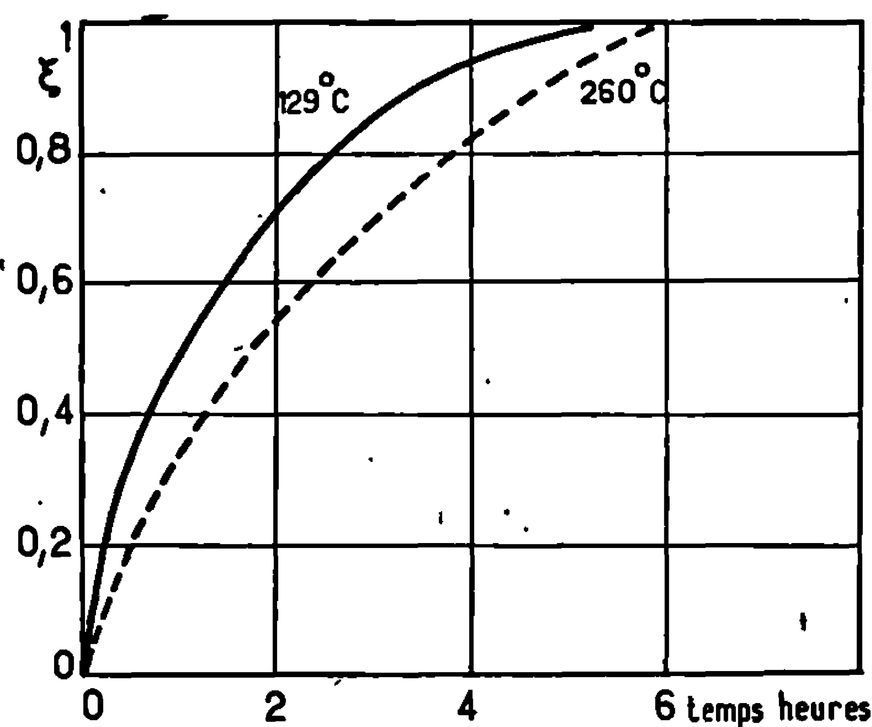


Fig. 2. — Courbes d'avancement en fonction du temps de la sulfuration du bromure cuivreux (courbe en traits pleins) et de l'iodure cuivreux (courbe en pointillés). Masses initiales : 4 mg.

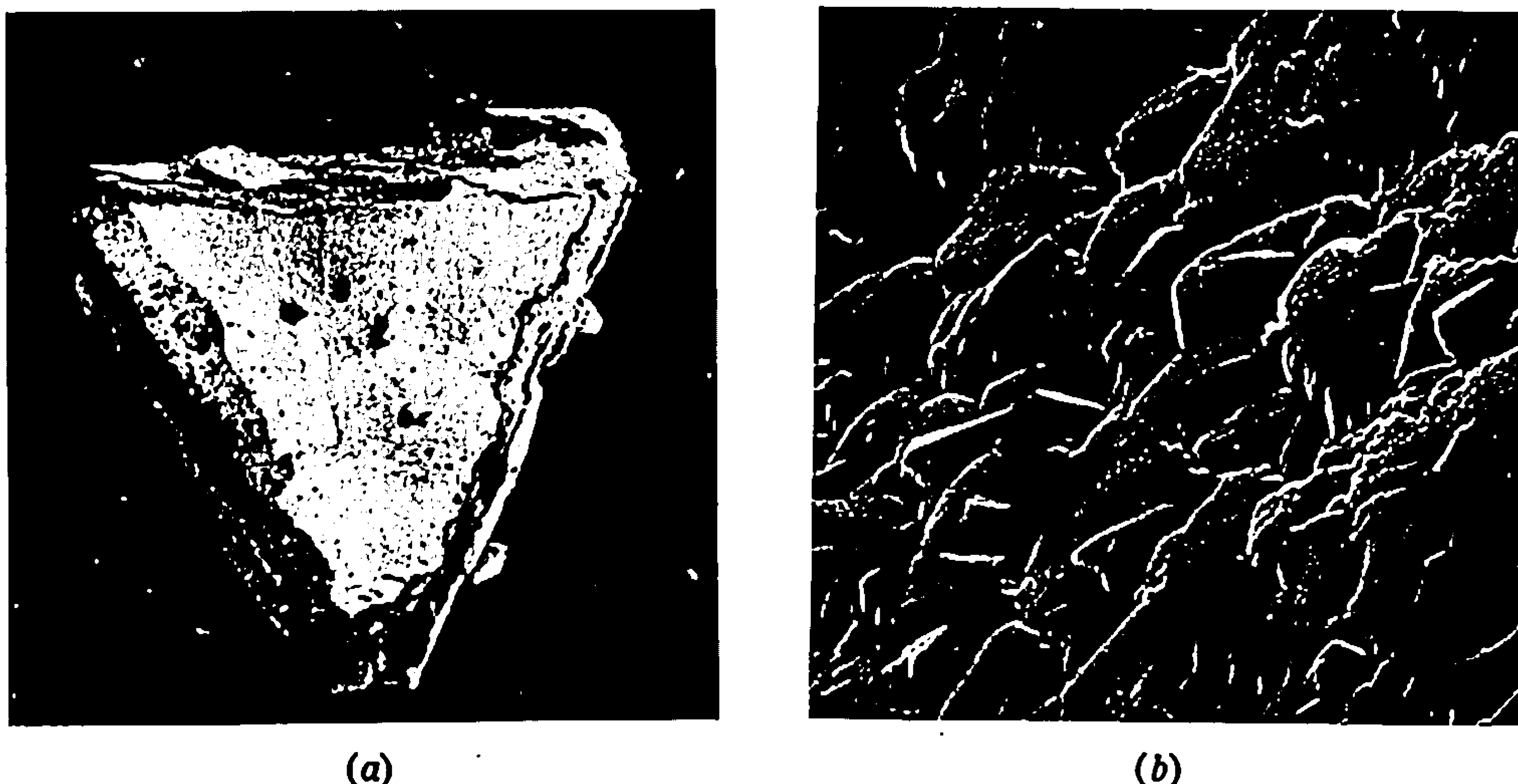
p_{H_2S} = 20 torr pour CuBr, 2 torr pour CuI.

à différents degrés d'avancement à l'aide du microscope électronique à balayage (Stéréoscan).

Si l'on coupe un cristal partiellement sulfuré, on observe la présence d'une couche de sulfure entourant complètement le cristal (*fig.* 3 *a*). Cette couche possède un contour homothétique de la surface initiale; on ne distingue aucune ramification interne partant des surfaces de séparation sulfure cuivreux-iodure cuivreux et aucun îlot de sulfure à l'intérieur du noyau d'halogénure restant à transformer. Il faut noter néanmoins

l'existence d'une zone intermédiaire extrêmement bouleversée entre l'iodure cuivreux vierge et le sulfure formé.

Après la réaction, le sulfure obtenu garde l'aspect extérieur du cristal primitif mais il est très friable : l'observation de la surface du solide montre un relief boursouflé et craquelé (*fig.* 3 *b*). Les fissures nombreuses permettent la désorption des gaz formés et l'accès pour le sulfure d'hydrogène sous forme moléculaire au théâtre de la réaction. Cette constatation est en bon accord avec la valeur du coefficient d'expansion $\Delta = 0,83$ ([3]).



(*a*) (*b*)

Fig. 3.

(*a*) Coupe d'un cristal d'iodure cuivreux partiellement sulfuré (Stéréoscan, grossissement : 50).

(*b*) Surface d'un cristal attaqué (Stéréoscan, grossissement : 800).

En raison des phénomènes parasites de désorption des gaz susceptibles de perturber les conditions thermodynamiques au niveau de l'interface, il convient néanmoins d'être très prudent dans l'interprétation des résultats cinétiques, en particulier dans la signification de la valeur des énergies d'activation obtenues.

Cependant, le processus réactionnel est fondamentalement différent de celui qui intervient dans la sulfuration du chlorure cuivreux. En effet, la vitesse de germination est instantanée, il se forme une couche de sulfure non protectrice, perméable aux gaz et dont la vitesse de croissance est fonction linéaire du temps.

(*) Séance du 24 juin 1968.

([1]) G. Jeannin, D. Delafosse et P. Barret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 213.
([2]) P. Barret et L. Bonnetain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1961, p. 576 et 581.
([3]) M. B. Pilling et R. E. Bedworth, *J. Industrie, Métals*, 29, 1923, p. 539; *Ind. Eng. Chem.*, 1925, p. 372.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du sel de sodium du sulfanilamide monohydraté.* Note (*) de MM. **Julien Moréno** et **Marc Alleaume**, présentée par M. Jean Wyart.

Le sel de sodium du sulfanilamide monohydraté a été préparé au laboratoire par la méthode de Ruskins et Pfaltz (1947) [1]. On additionne lentement, à 0,1 mole de sulfanilamide dissous dans 100 cm^3 d'alcool méthylique absolu, 100 cm^3 d'une solution de méthylate de sodium. Par évaporation lente à l'air, dans un erlenmeyer de large ouverture, il se forme des plaquettes de symétrie orthorhombique allongées dans la direction *c*.

Les caractères de la maille cristalline sont les suivants :

Groupe de symétrie $Pca2_1$.

$$a = 9,19 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 10,58 \pm 0,01 \text{ Å}; \quad c = 9,15 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

Nombre de molécules par maille : 4 pour 4 molécules d'eau.

L'étude des sections de la fonction de Patterson, effectuées perpendiculairement à l'axe Oz, nous a permis de placer l'atome de soufre, l'ion sodium et la molécule d'eau.

Le calcul des contributions de ces trois atomes aux facteurs de structure, la réalisation au photosommateur de von Eller de carte de Fourier-Bragg, certaines considérations géométriques nous ont permis d'émettre une hypothèse de structure.

L'affinement des coordonnées et facteurs d'agitation thermique isotrope des divers atomes, effectué sur « I. B. M.-1620 » par la méthode de moindres carrés, a porté sur 650 facteurs de structure indépendants observés et a été arrêté pour la valeur R = 0,106.

Les paramètres et écarts au plan moyen du cycle phényle sont les suivants :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B ($Å^2$).	δ (Å).
Na.......	0,3816	—0,0055	0,1811	2,84	–
W.......	—0,2443	0,1603	—0,1971	3,40	–
S........	0,1525	0,1566	0,0000	2,04	—0,077
O_2........	0,0570	0,1195	—0,1205	3,15	—1,163
O_3........	0,1045	0,1076	0,1397	3,58	+0,180
N_1........	0,3139	0,1216	—0,0249	2,54	+1,269
N_2........	0,1045	0,7168	0,0373	3,40	0,008
C_1........	0,1315	0,3237	0,0136	2,30	—0,003
C_2........	0,2163	0,3896	0,1106	2,76	—0,003
C_3........	0,2090	0,5192	0,1158	2,35	0,007
C_4........	0,1128	0,5851	0,0312	2,78	—0,008
C_5........	0,0252	0,5181	—0,0690	2,38	—0,018
C_6........	0,0379	0,3881	—0,0793	2,64	0,020

La figure 1 donne les longueurs de liaisons et les angles calculés à partir des positions précédentes.

Les différences de longueur de liaison observées dans le cycle phényle ne sont pas significatives : le cycle est de conformation régulière mais la valeur moyenne des liaisons est légèrement inférieure à celle du benzène.

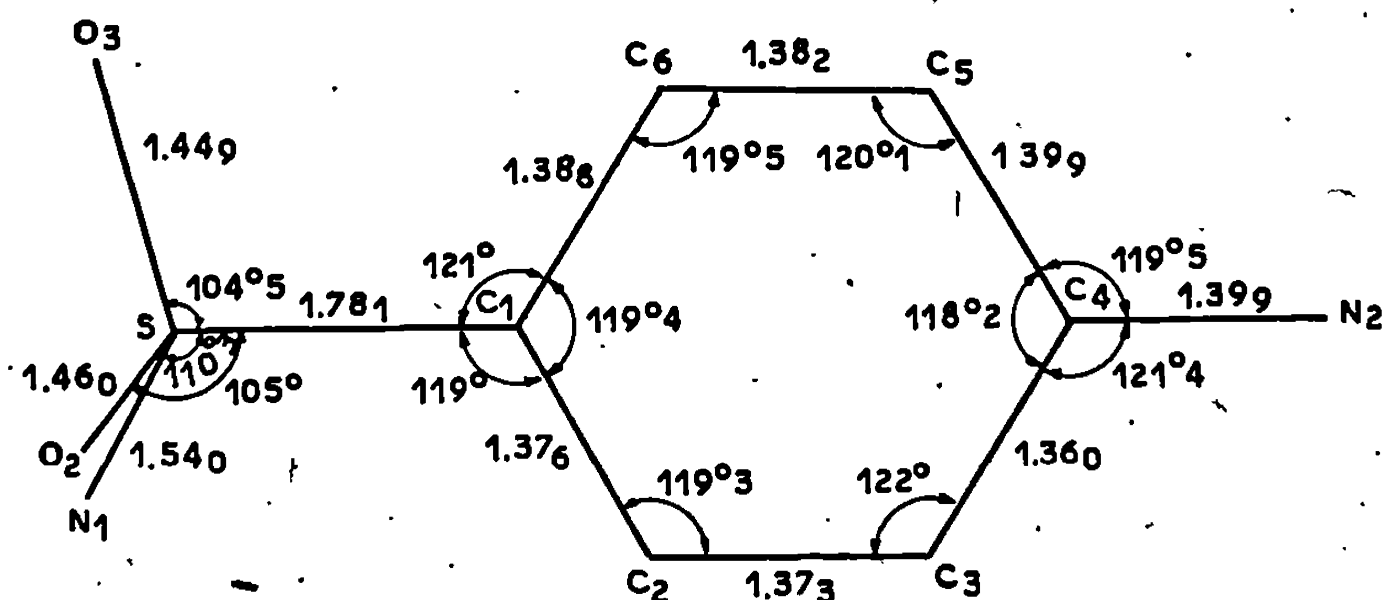


Fig. 1. — Distances et angles interatomiques dans la molécule.

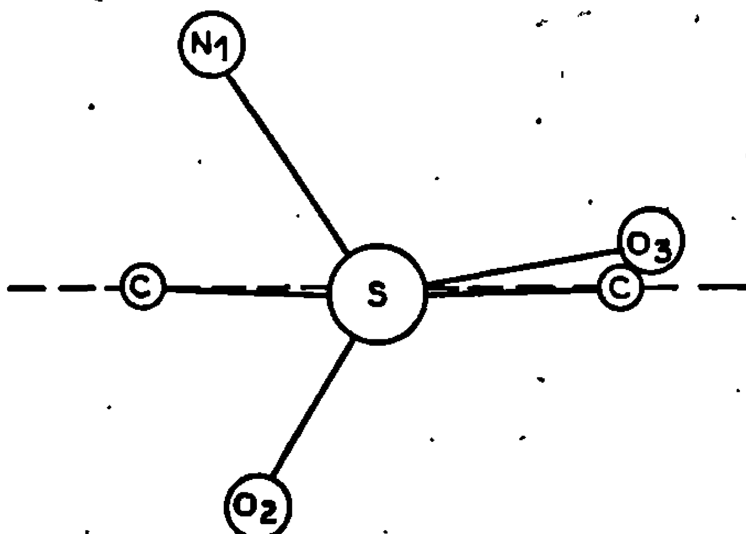


Fig. 2. — Orientation du tétraèdre SO_2N par rapport au plan moyen de la molécule.

La liaison soufre-carbone (1,78 Å) est de longueur supérieure à celle observée (1,75 Å) dans les sulfanilamides α, β, γ et monohydraté, alors que la liaison soufre-azote y est de longueur très inférieure [1,54 Å au lieu de 1,63 Å; Alléaume, 1967 ([2])]. Ces phénomènes dans le cas du sel de sodium, sont à rapprocher de la forme ionique du groupement sulfonamide SO_2NH^-.

L'oxygène de la molécule d'eau présente une configuration électronique du type sp^3 légèrement déformée, se traduisant par trois liaisons hydrogène et une liaison du type électrostatique.

W...	N (2, I)	= 3,040 Å	(forme N—H...O)
W...	N (2, II)	= 2,867 »	(forme N.......H—O)
W...	O (2, III-*b-a*)	= 2,888 »	(forme O.......H—O)
W...	Na^+	= 2,348 »	

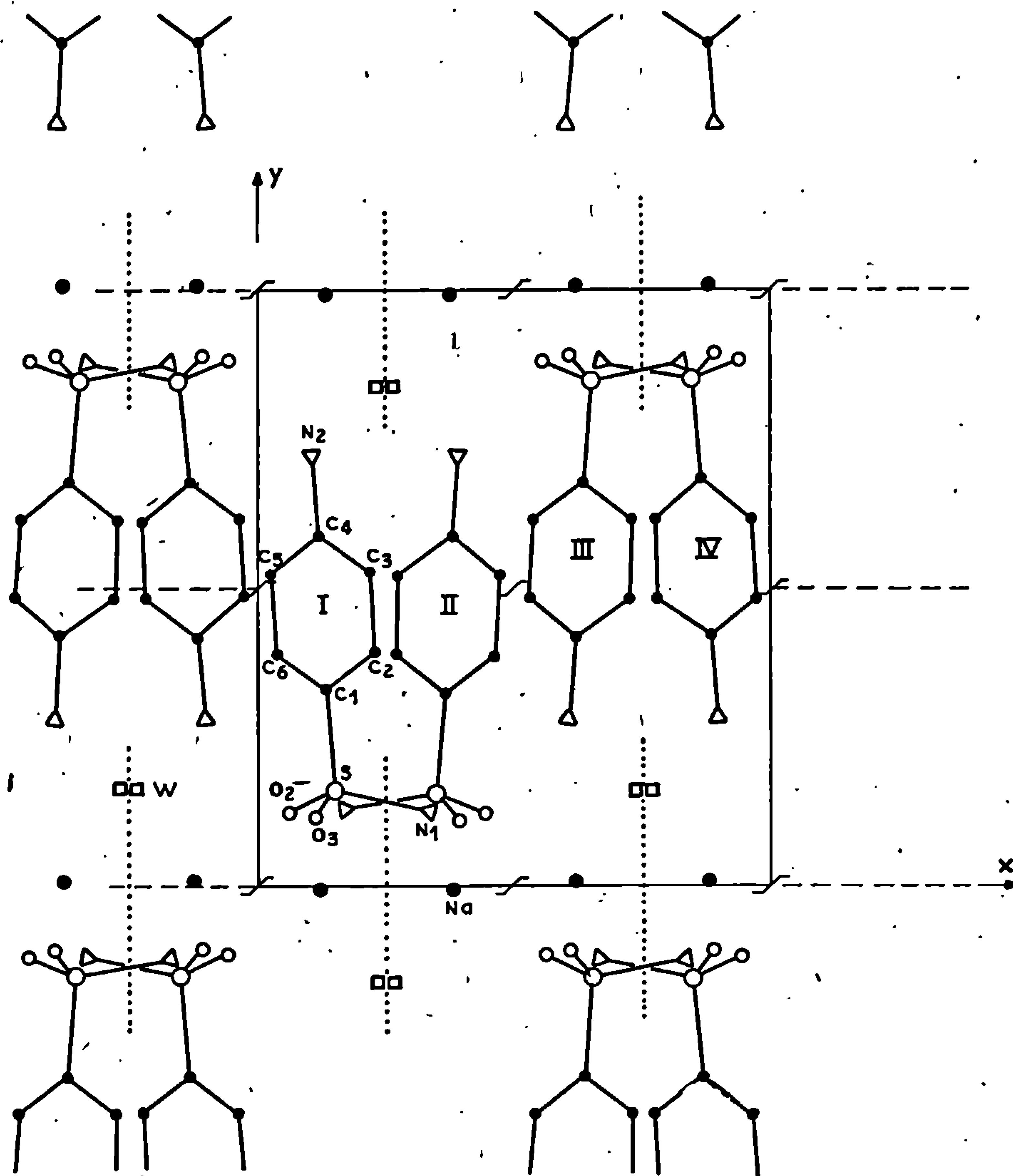


Fig. 3. — Projection (001) de la structure.

Les atomes d'oxygène liés à l'ion sodium forment un octaèdre déformé présentant, seulement, les cinq liaisons ci-après, un des sommets de l'octaèdre restant inoccupé.

Na^+	N (1, I)	= 2,397 Å
Na^+	O (3, I)	= 2,839 »
Na^+	W	= 2,348 »
Na^+	O (2, II)	= 2,315 »
Na^+	O (3, III-*b*)	= 2,346 »

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) S. L. Ruskins et M. Pfaltz, *Amer. J. Pharm.*, 119, 1947, p. 163-168.

(2) M. Alleaume, *Thèse*, Bordeaux, 1967.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie,*
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude de l'étalement de zone migrante en milieu non homogène.* Note (*) de M. **Jean Nicolas**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étalement de zone par dispersion dynamique est indépendant du débit de phase mobile éluante, de la concentration et de la largeur de zone; elle dépend de la hauteur migrée; le profil de la courbe d'élution est modifié par le tassage. L'existence d'un gradient de concentration réduit l'étalement de zone qui reste indépendant de la largeur initiale, fonction de la hauteur migrée mais varie avec la concentration et le débit.

La séparation de solutés en chromatographie de partage liquide-liquide met à profit la migration différentielle des zones suivant les valeurs du coefficient de partage entre les phases stationnaire et mobile. La séparation effective est entravée par l'étalement de zone, sous la dépendance des irrégularités d'écoulements, du gradient local de concentration et du transfert de matière. L'hypothèse de la non-interdépendance de ces trois phénomènes permet de sommer les variances et d'exprimer une hauteur d'étage de transfert qui devient le paramètre fondamental caractérisant l'étalement de zone [(1), (2)].

En fait lorsque le coefficient de partage est grand, le temps de séjour moyen dans la phase mobile est petit, d'où, une liberté réduite de dispersion par irrégularités d'écoulements et de diffusion par l'existence de gradients.

Par contre, si le coefficient de partage diminue, les phénomènes de dispersion dynamique et de diffusion deviennent prépondérants (3).

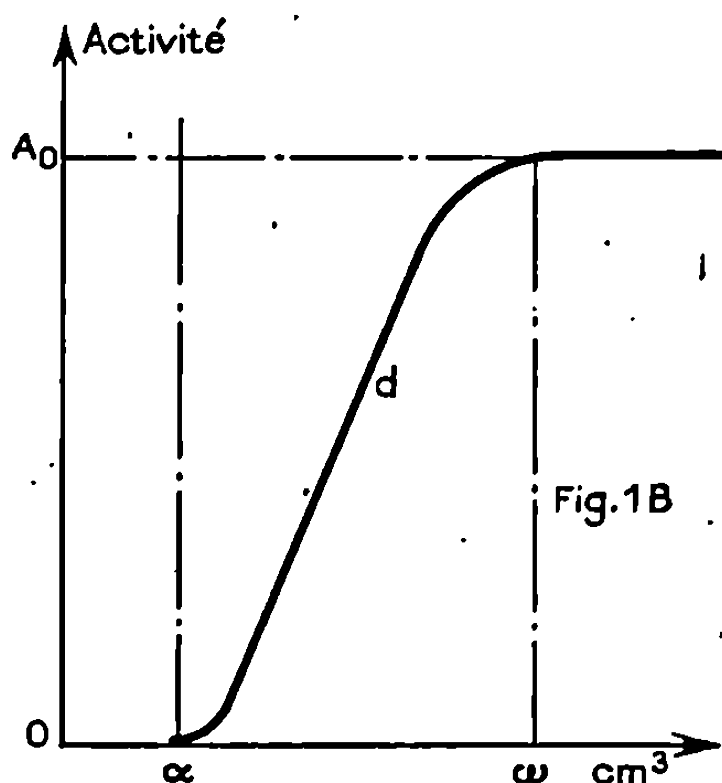
Le terme de dispersion est habituellement calculé par différence entre la largeur de zone mesurée, et les termes diffusion et transfert calculés, ce qui conduit parfois à des valeurs absurdes négatives [(4), (5), (6)].

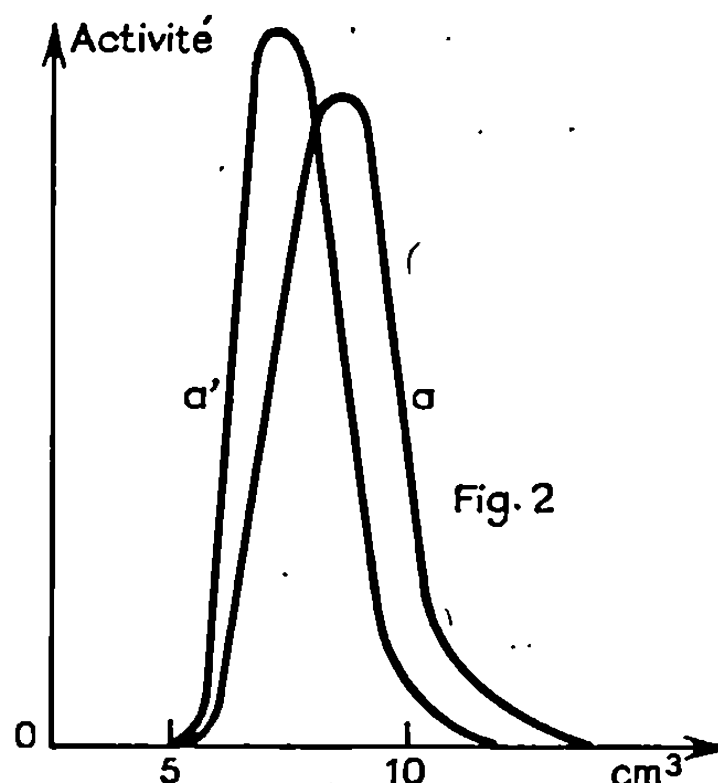
Afin de connaître l'importance relative de chacun des phénomènes, nous avons étudié la seule dispersion dynamique par migration d'une zone de ^{137}Cs en milieu isotonique ^{133}Cs, puis la dispersion en présence de gradient par une zone de ^{137}Cs progressant en milieu nitrique 0,1 M. Nous utilisons des colonnes en verre (diamètre : 12,2 mm) avec lit fixe de tri-*n*-butylphosphate (TBP) enrobant des grains de polytrifluorochloroéthylène (Kel-F) dans le rapport (1/1 en masses). Les dosages sont effectués par comptage γ après collection des fractions.

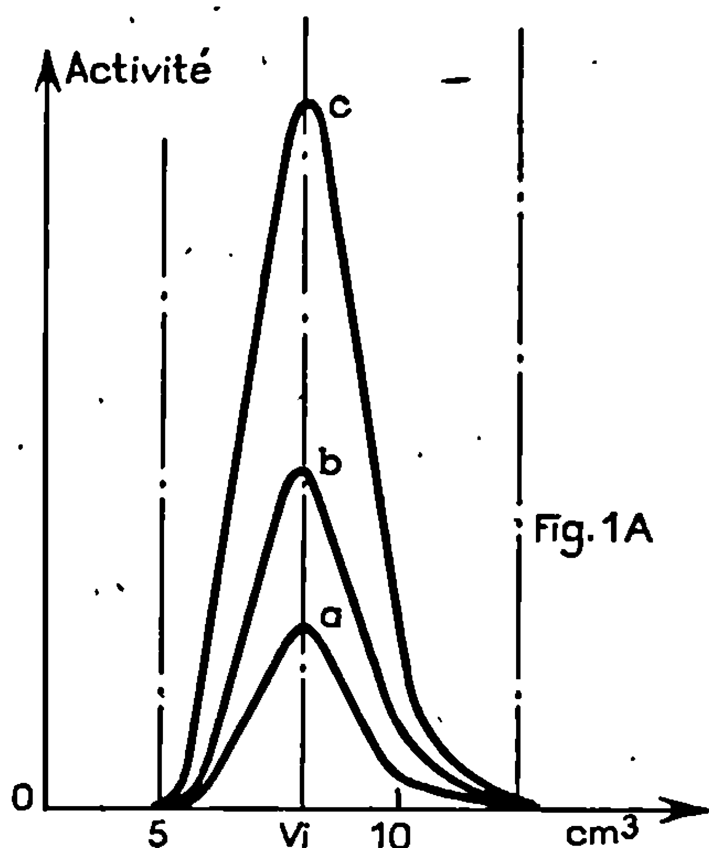
Dispersion dynamique. — La largeur de zone initiale n'influe pas sur les bornes α et ω du domaine de sortie (*fig.* 1 A) qui correspond au domaine transitoire des activités d'une zone de largeur infinie (*fig.* 1 B). Le maximum se situe sur l'abscisse du volume interstitiel statique (V_i) de phase mobile gardée par la colonne dans un diagramme activités-volumes élués. Il est remarquable que l'étalement de zone est, en volume, du même ordre de grandeur que le volume interstitiel statique.

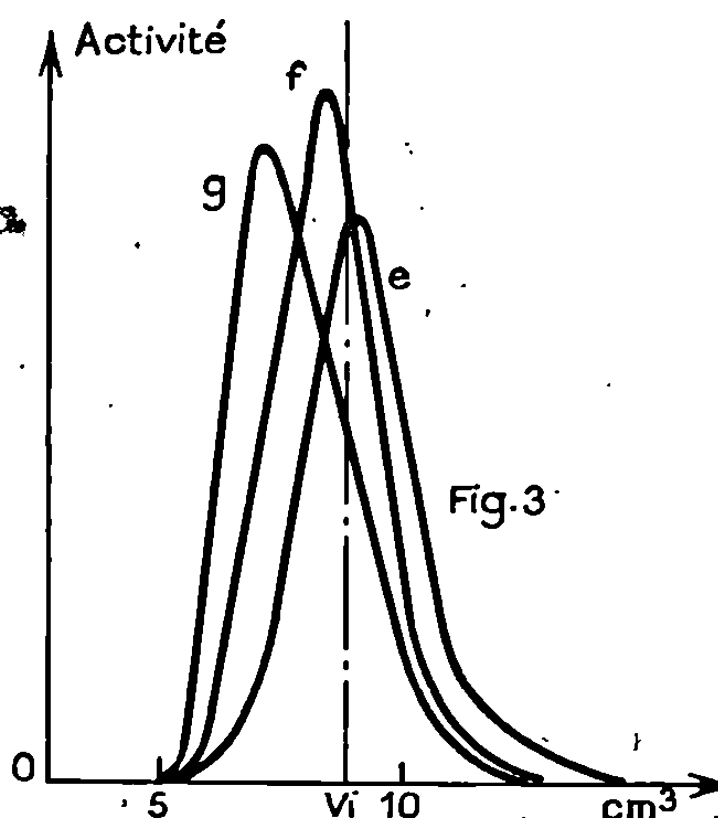
Le phénomène de dispersion dynamique n'est pas influencé par la vitesse de migration dans le domaine 0,1-1 mm/s.

L'étalement de zone est proportionnel à la racine carrée de la hauteur de colonne migrée.









Le tassage ne change pas la position des bornes α et ω mais modifie le profil de sortie de la zone. Nous pensons mettre prochainement en évidence la dépendance d'avec la répartition des canaux longs et courts.

Dispersion dynamique en présence d'un gradient. — L'étalement de zone à la sortie de la colonne n'est pas influencé lorsqu'on modifie la largeur initiale de zone. Les valeurs maximales sont directement proportionnelles aux quantités injectées à concentration constante. Le résultat est analogue à celui observé dans le cas de dispersion seule.

L'influence de la concentration initiale est importante. En effet, au niveau 100 mg/l, l'étalement et la forme de la courbe d'élution sont les mêmes qu'en l'absence de gradient; par contre, si l'expérience est conduite à 1 g/l le domaine de sortie se trouve réduit bien que la borne α ne soit pas modifiée (*fig.* 2).

Le maximum de concentration est déplacé en aval du volume interstitiel (courbe *a'*) et devient supérieur au cas où agit la dispersion seule (courbe *a*). Le front aval est plus abrupt, ce qui s'explique par l'existence d'un gradient de concentration perpendiculaire à l'écoulement qui, par diffusion, tend à rendre homogène la progression du soluté dans la section droite de la colonne.

En pieds de courbe, c'est-à-dire à faible gradient, le seul facteur prépondérant est la dispersion dynamique. Cela se traduit par la conservation de la borne α et par le même profil de la traînée arrière (*fig.* 2).

La hauteur de colonne migrée influe comme en dispersion. La liberté de diffusion latérale est liée à la vitesse de migration. Celle-ci détermine la position du maximum, de la borne α et l'étalement de zone (*fig.* 3).

Pour de très faibles vitesses, de l'ordre de 0,1 mm/s (courbe *e*) l'expérience montre que le maximum est atteint après un volume d'élution supérieur au volume interstitiel; que l'étalement de zone reste comparable à celui mis en évidence dans le cas de dispersion sans gradient avec conservation des bornes α et ω.

Pour des vitesses comprises entre 0,3 et 0,9 mm/s, l'étalement de zone est réduit par la borne ω qui reste pratiquement indépendante de la vitesse. Cette dernière n'affecte plus que la forme de la courbe et la position du maximum qui se déplace en aval du volume interstitiel lorsque la vitesse augmente (courbes *f* et *g*).

Dans tous les cas la borne α est constante : elle est indépendante de la largeur de zone, de la concentration initiale, de la vitesse de migration. Elle dépend sans doute des caractéristiques géométriques de la colonne et des grains du support; elle semble préférable pour définir un volume interstitiel dynamique et une vitesse moyenne de migration au volume interstitiel statique (V_i).

(*) Séance du 5 juin 1968.

(1) VAN DEEMTER et coll., *Chem. Eng. Se.*, 5, 1956, p. 271.
(2) J. C. GIDDINGS, *Dynamics of Chromatography*, Part I, Dekker, New York, 1965.
(3) R. KIESELBACH, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 23 et 806.
(4) D. BRENNAM, *J. Inst. Petr.*, 44, 1958, p. 14.
(5) A. B. LITTLEWOOD, *Gas Chromatography*, Desty D. H., 1958, p. 35.
(6) J. H. PURNELL, *Ann. N. Y. Acad. Se.*, 72, 1959, p. 592.

(*Faculté des Sciences de Marseille,*
Laboratoire de Chimie industrielle,
traverse de la Barasse, Saint-Jérôme, Marseille, Bouches-du-Rhône
et *C. E. N.-Cadarache, Service d'Analyse et de Chimie appliquée,*
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution au dosage des ions ammonium par la soude en présence de formaldéhyde.* Note (*) de M. **Jean-Yves Gal**, présentée par M. Georges Champetier.

Depuis sa découverte par Boutlerow en 1860 [1], l'hexaméthylènetétramine a été préparée par combinaison du formaldéhyde avec l'ammoniac ou un sel d'ammonium [[2] à [8]]. Il est depuis classique d'écrire dans ce dernier cas [[9], [10], [11]] :



(1) $$4\,NH_4^+ + 6\,HCHO \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 4\,H^+ + 6\,H_2O.$$

L'hexaméthylènetétramine étant une base faible ($pK_A = 5$), selon Cambier et Brochet [[4], [5]], on aurait en fait la réaction



(2) $$4\,NH_4^+ + 6\,HCHO \rightarrow (CH_2)_6N_4H^+ + 3\,H^+ + 6\,H_2O.$$

En tenant compte par ailleurs du fait que la solution de formaldéhyde renferme toujours de l'acide formique neutralisé au préalable par la soude, G. Charlot [12] prévoit la courbe théorique du dosage (*fig.* 1). J.-M. Block et J.-C. Gaschard ont essayé de vérifier ces résultats [13]. Ils n'ont pas pu reproduire expérimentalement la courbe théorique de dosage et trouvent comme Ronchèse et Kolthoff [[10], [11]], des résultats par défaut avec un écart relatif supérieur à 3 %. Ils n'ont pas pu en outre isoler l'hexaméthylènetétramine.

Le présent travail est relatif à la mise au point d'une technique précise de dosage des ions ammonium en milieu aqueux, déduite d'une étude systématique au moyen d'un pHmètre.

1. Tracé expérimental des courbes de titrage. — *Neutralisation par la soude de la solution à doser, en l'absence de formaldéhyde.* — En l'absence d'anion d'acide faible, le pH de la solution neutralisée est celui d'une solution d'acide faible NH_4^+ ($pK_A = 9{,}2$); il dépend de sa concentration. En présence d'un anion d'acide faible, le pH de la solution neutralisée dépend aussi du pK_A de cet acide. Nous rappelons ces notions connues pour montrer qu'il est impossible d'utiliser systématiquement un indicateur coloré pour amener la solution à doser à neutralité.

Neutralisation par la soude de la solution de formaldéhyde. — Les solutions commerciales renferment des quantités très variables d'acide formique produit par dismutation du formaldéhyde. Par conséquent, le pH de neutralisation de la solution, qui est celui d'une solution de la base $HCOO^-$ dépend de sa conservation. Nous avons tracé la courbe de neutralisation de 10 ml d'une solution de formaldéhyde à 30 % « Prolabo » avec (*a*) ou sans (*b*) dilution à 100 ml (*fig.* 2). Pratiquement on neutralise l'acide formique contenu dans cette solution à $\pm 0{,}1$ % entre pH 6,8 et 7,7 dans

le premier cas, entre pH 6,8 et 8 dans le second cas. Ceci nous impose deux remarques :

— pour une telle solution, la neutralisation en présence de phénolphtaléine (virage à pH 8,5-8,7) conduirait à une addition d'un excès de

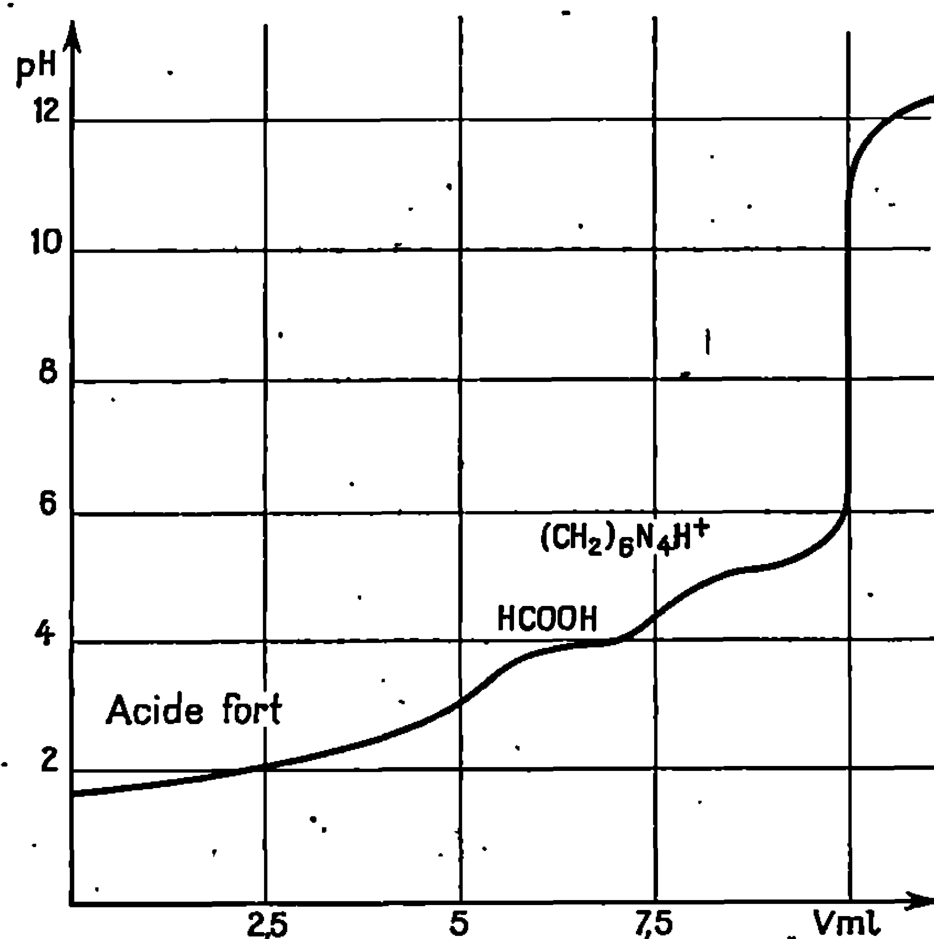


Fig. 1. — Courbe théorique de neutralisation par la soude 0,1 N de 10 ml de solution neutre de chlorure d'ammonium 0,1 M en présence de 10 ml d'une solution neutre de formaldéhyde.

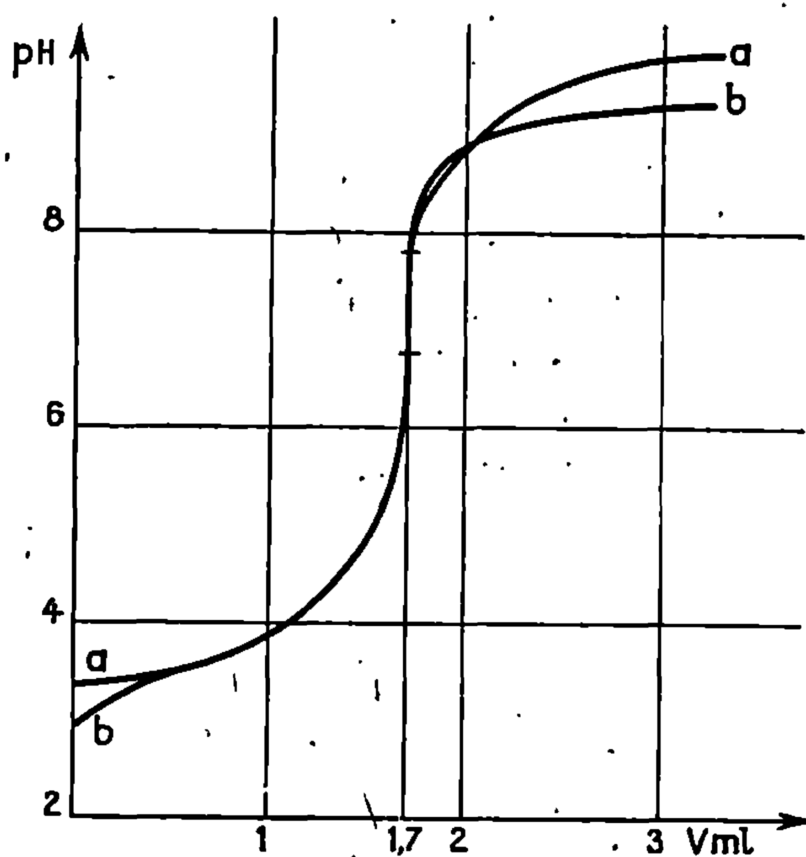


Fig. 2.

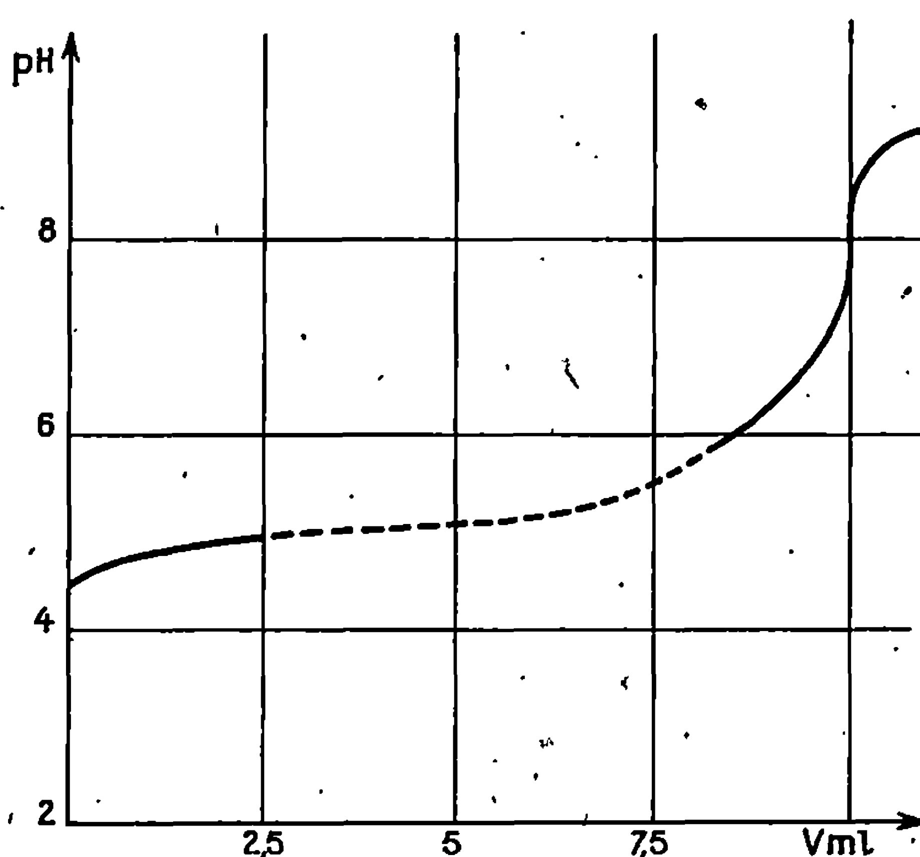


Fig. 3.

Fig. 2. — Courbe de neutralisation par la soude 0,1 N de 10 ml de solution commerciale de formaldéhyde à 30 %.
(*a*) avec dilution à 100 ml; (*b*) sans dilution.

Fig. 3. — Courbe expérimentale de neutralisation par la soude 0,1 N de 10 ml de solution neutre de chlorure d'ammonium 0,1 M en présence de 10 ml d'une solution neutre de formaldéhyde.

soude pouvant entraîner par la suite une erreur d'au moins 3 % par défaut dans le dosage des ions ammonium;

— au-delà de la neutralisation de l'acide formique, le milieu est tamponné à un pH inférieur à 10 par le formaldéhyde ($pK_A = 12{,}8$) [14].

Neutralisation par la soude d'une solution neutre de chlorure d'ammonium en présence de formaldéhyde préalablement neutralisé. — Nous avons tracé la courbe de titrage d'un mélange de 10 ml d'une solution 0,1 M de chlorure d'ammonium à pH 5,6 et de 10 ml d'une solution de formaldéhyde neutralisée à pH 7,2 dilué à 100 ml (*fig.* 3).

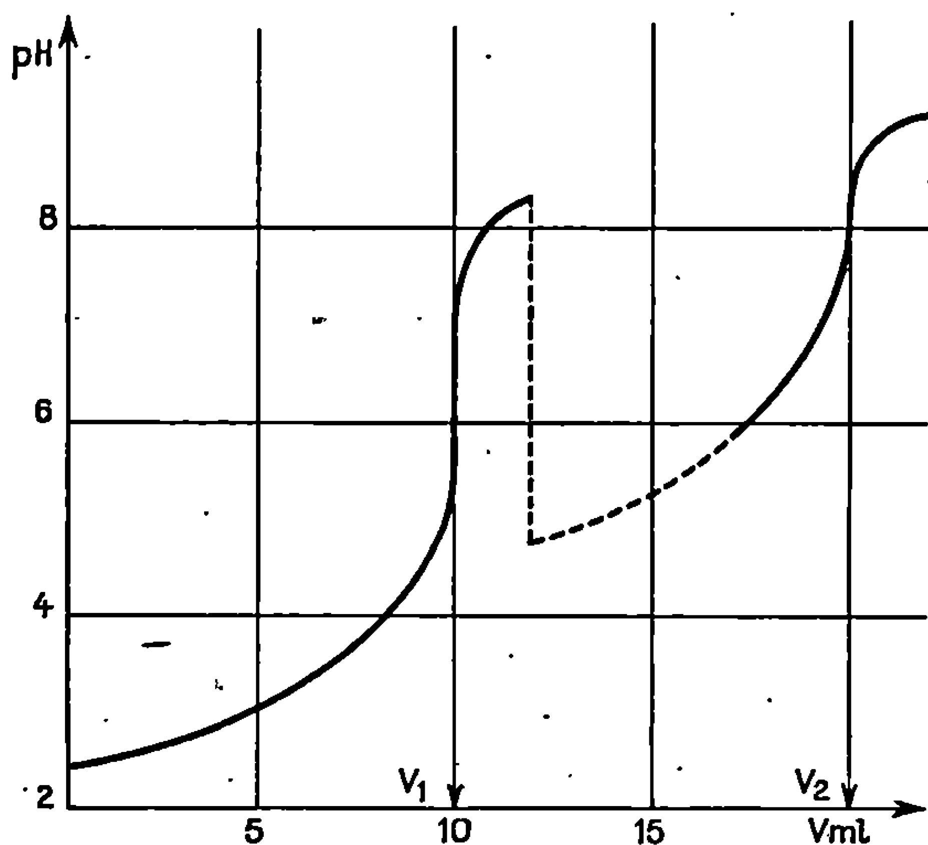


Fig. 4. — Courbe de dosage de 10 ml d'une solution acide de chlorure d'ammonium 0,1 M.

a. La courbe expérimentale est très différente du tracé théorique. Le mélange est moins acide que prévu et au-delà du point équivalent le pH est tamponné par la présence du formaldéhyde en excès.

b. Il existe une zone entre pH 4,5 et 6 où les mesures ne se stabilisent pas après plusieurs minutes par suite de l'évolution lente du système. Mais cette instabilité disparaît bien avant le point équivalent dont le pH mesuré est voisin de 8,2.

c. Le dosage est alors parfaitement quantitatif. On dose à $\pm 0{,}1$ % entre pH 7,8 et 8,4, soit avant le virage de la phénolphtaléine.

2. Mode opératoire proposé. — L'usage d'un pHmètre est le plus souvent indispensable car les différentes neutralisations à effectuer se font à des pH relativement trop différents pour être déterminés avec précision à l'aide d'un seul indicateur coloré. On peut donc opérer ainsi :

— Faire une prise d'essai de V ml correspondant à 10 à 20 ml d'une solution d'ions ammonium 0,1 M et diluer à 90 ml.

— Tracer la courbe de neutralisation par la soude 0,1 N et déterminer le volume V_1 correspondant à l'acidité de la solution.

— Ajouter 10 ml de formaldéhyde à 30 % « Prolabo » neutralisé convenablement. Attendre 1 mn.

— Poursuivre le dosage rapidement pour les premiers millilitres, tant qu'il est impossible de faire des mesures correctes de pH (jusqu'à pH 5,5-6). Soit V_2 le volume de soude ajouté au deuxième point équivalent. La concentration en ions ammonium est proportionnelle à $(V_2 - V_1)$ (*fig.* 4).

Remarques. — *a.* Pour des solutions à doser de concentration comprise entre 0,05 et 0,1 M la précision est de l'ordre de 0,5 %.

b. Pour des solutions plus diluées (0,01 M), on peut obtenir une précision voisine de 1 % en effectuant le dosage par la soude 0,01 N sans dilution et en réduisant la quantité de formaldéhyde.

c. On peut utiliser une solution de formaldéhyde non neutralisée et effectuer la correction car pour une livraison donnée, celle-ci est pratiquement constante pendant plusieurs semaines.

d. Dans le cas des sels d'ammonium d'acides faibles, la précision sur la détermination de V_1 limite l'emploi de la méthode; en présence de phosphates la méthode n'est plus applicable.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) BOUTLEROW, *Liebigs Ann.*, 1860, p. 115-322.
(2) PRATESI, *Gazz. chim. Ital.*, 13, 1869, p. 437.
(3) TOLLENS, *Ber.*, 17, 1884, p. 653.
(4) CAMBIER et BROCHET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 13, 1895, p. 99-393.
(5) CAMBIER et BROCHET, *Comptes rendus*, 120, 1895, p. 105.
(6) GRASSI-MOTTA, *Gazz. chim. Ital.*, 29, (1), 1899, p. 43.
(7) HERZOG, *Z. angew. Chem.*, 33, 1920, p. 98.
(8) SANDER, *Z. angew. Chem.*, 33, 1920, p. 27.
(9) DELÉPINE, *Thèse Doctorat Se.*, Paris, 1898.
(10) RONCHÈSE, *Thèse Doctorat Ph.*, Paris, 1908.
(11) KOLTHOFF, *Pharm. Week blatt.*, 58, p. 1463.
(12) G. CHARLOT, *Les méthodes de la chimie analytique*, Masson, Paris, 1961.
(13) J.-M. BLOCK et J.-C. GASCHARD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1219.
(14) G. CHARLOT, Mme BADOZ-LAMBLING et B. TRÉMILLON, *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Chimie générale,
Collège Scientifique Universitaire,
rue Albert-Thomas, Limoges, Haute-Vienne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* CrF_3-TlF *et* CrF_3-RbF. Note (*) de
MM. **Ariel de Kozak** et **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes CrF_3-TlF et CrF_3-RbF par analyse thermique différentielle a permis de caractériser les composés suivants : $TlCrF_4$, Tl_3CrF_6, $Rb_2Cr_5F_{17}$, $RbCrF_4$, $Rb_7Cr_6F_{25}$ et Rb_3CrF_6. Tl_3CrF_6 et Rb_3CrF_6 sont dimorphes, avec une forme « haute température » cubique faces centrées. $TlCrF_4$ et $RbCrF_4$ sont quadratiques; $Rb_2Cr_5F_{17}$ est orthorhombique, de groupe spacial D_{2h}^{8}. Ces phases sont inédites à l'exception de la forme « basse température » de Rb_3CrF_6.

Aucune étude d'ensemble des systèmes CrF_3-TlF et CrF_3-RbF n'a été faite à ce jour. Les seuls composés signalés sont : $Tl_3Cr_2F_9$ (1) et Rb_3CrF_6 [(2), (3)]. Nous avons établi les diagrammes d'équilibre de ces systèmes par analyse thermique différentielle suivant une technique décrite antérieurement (4).

Les principaux résultats du diagramme d'équilibre CrF_3-TlF (*fig.* 1) sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Moles TlF (%).	Température de fusion (°C).	
50	871 (déc.)	$TlCrF_4$
51	871	Péritectique A
61,5	693	Eutectique B
75	785	Tl_3CrF_6
98	321	Eutectique C
100	330	TlF

Nous n'avons pas obtenu $Tl_3Cr_2F_9$, signalé par Ephraïm et Barteczko, quel que soit le mode opératoire mis en jeu. Tl_3CrF_6 présente une transformation polymorphique réversible à 212°. Le spectre de la forme « basse température » est donné au tableau III. La forme « haute température » est cubique faces centrées. A 250°, son paramètre est

$$a = 8,98 \text{ Å}.$$

La symétrie de $TlCrF_4$ a été déterminée en effectuant des clichés de cristal tournant et de Weissenberg. $TlCrF_4$ est quadratique avec

$$a = 7,38 \text{ Å}, \quad c = 12,87 \text{ Å}.$$

Aucune condition d'existence n'a été relevée, ce qui est compatible avec huit groupes spaciaux. La densité expérimentale, 6,21, implique

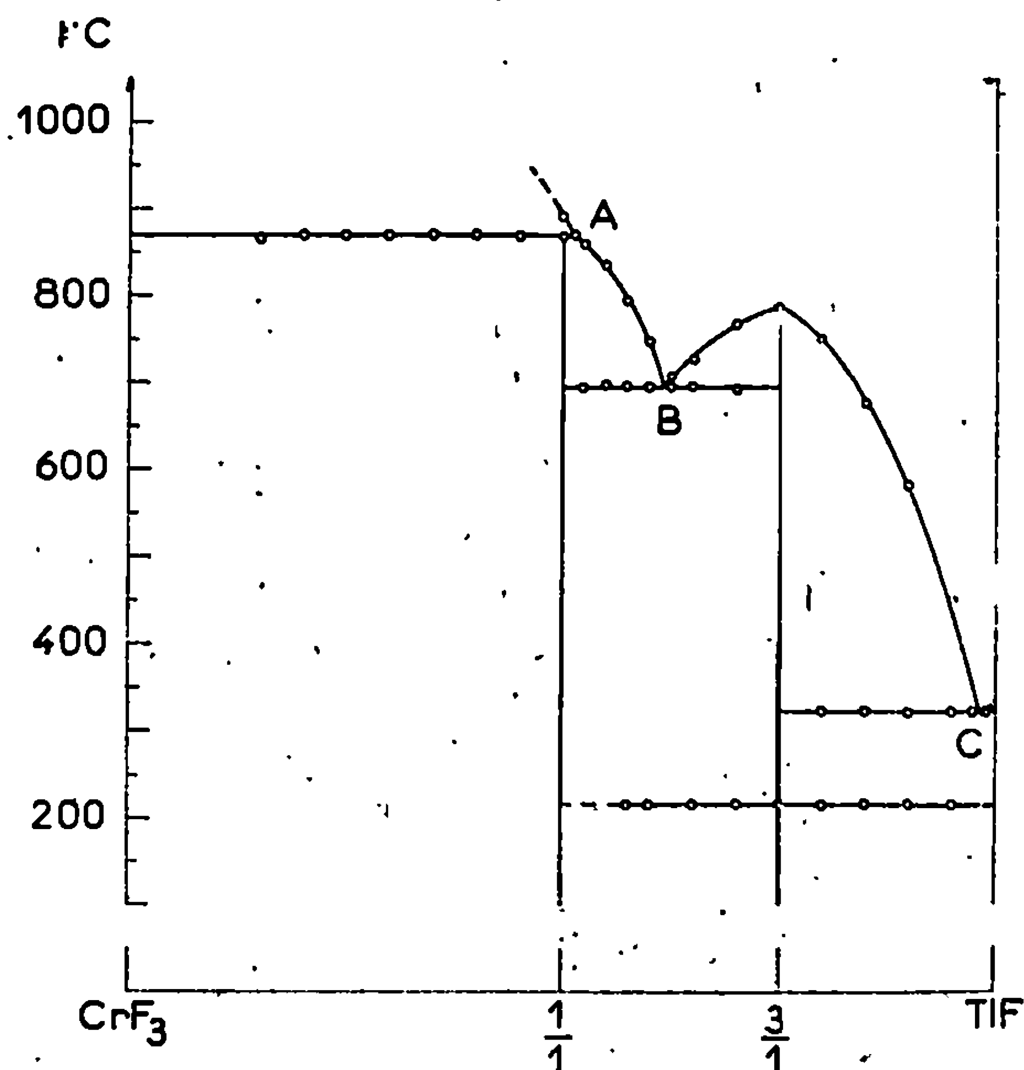


Fig. 1.

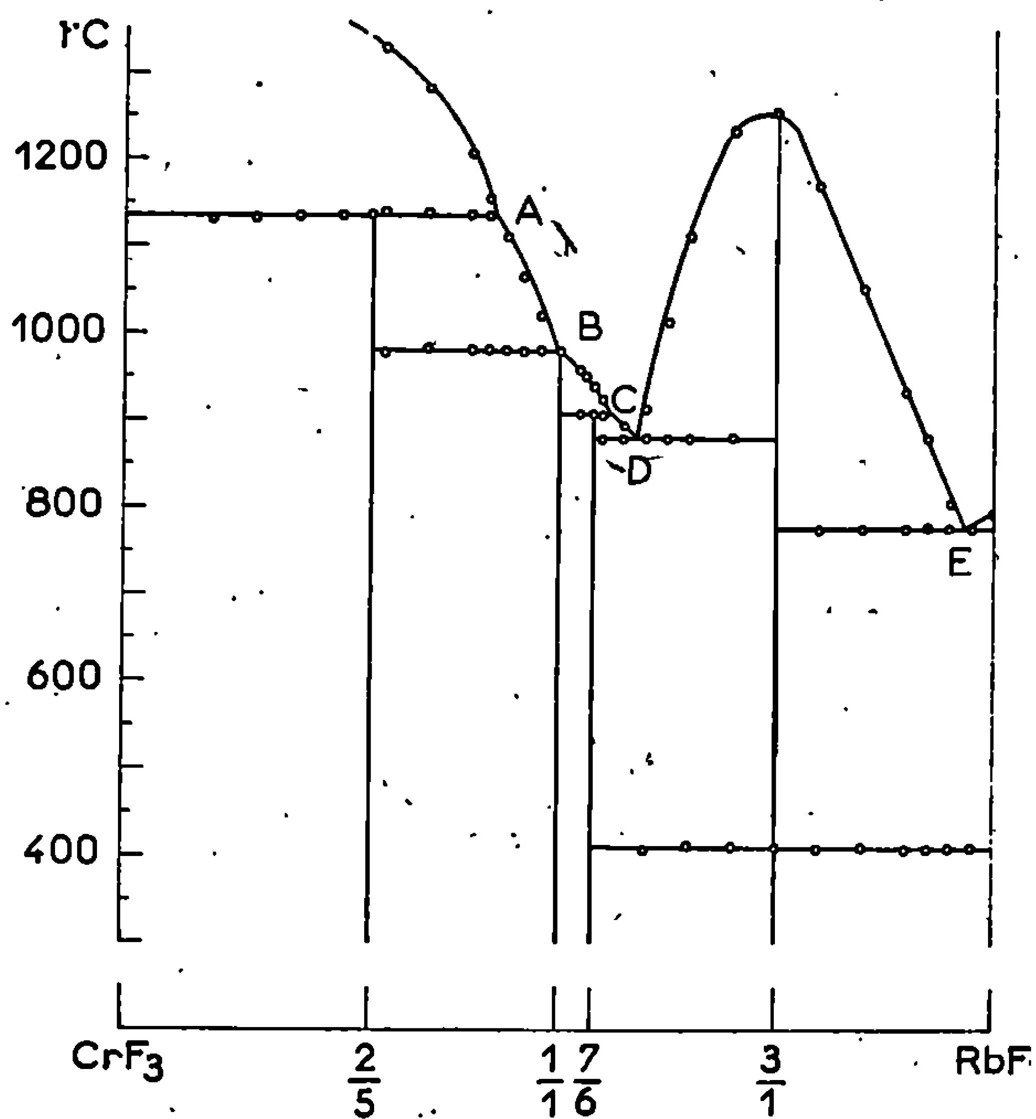


Fig. 2.

huit molécules par maille. $TlCrF_4$ s'apparente à $TlAlF_4$ ([5]). En effet, tous deux sont quadratiques, mais les paramètres de $TlCrF_4$ sont approximativement le double de ceux de $TlAlF_4$.

Les principales données du diagramme d'équilibre CrF_3-RbF (*fig.* 2) sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Moles RbF (%).	Température de fusion (°C).	
28,5	1135 (déc.)	$Rb_2Cr_5F_{17}$
43	1135	Péritectique A
50	978	$RbCrF_4$
53,8	906 (déc.)	$Rb_7Cr_6F_{25}$
56	906	Péritectique C
59	879	Eutectique D
75	1255	Rb_3CrF_6
97	777	Eutectique E
100	793	RbF

Comme Tl_3CrF_6, Rb_3CrF_6 présente une transformation polymorphique réversible, à 410°. La forme « haute température » est cubique faces centrées. A 450° son paramètre est

$$a = 9,03 \text{ Å}.$$

Une étude sur monocristal montre que $Rb_2Cr_5F_{17}$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres

$$a = 25,59 \text{ Å}, \quad b = 7,40 \text{ Å}, \quad c = 14,69 \text{ Å}.$$

Les règles d'existence sont les suivantes :

$$h0l: \ l = 2n; \quad hk0: \ h = 2n; \quad 0kl: \ l = 2n;$$
$$h00: \ (h = 2n); \quad 00l: \ (l = 2n).$$

Elles sont compatibles avec le groupe spacial D_{2h}^8. La densité expérimentale, 3,65, implique huit molécules par maille.

TABLEAU III.

Tl_3CrF_6 « basse température ».				$Rb_7Cr_6F_{25}$.				Rb_3CrF_6 « basse température ».			
d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
5,14	M	2,325	M	4,63	M	2,803	M	3,556	tf	2,306	tf
4,44	M	2,222	F	4,237	M	2,712	F	3,498	tf	2,232	M
3,490	f	2,214	F	3,398	F	2,605	M	3,139	TF	2,212	M
3,424	M	1,989	f	3,336	M	2,387	f	3,133	TF	2,113	f
3,236	M	1,816	F	3,076	F	2,363	f	2,912	tf	1,885	tf
3,144	TF	1,724	M	3,030	M	2,111	f	2,680	f	1,817	f
2,938	f	1,691	f	3,020	M	2,025	f	2,561	f	1,810	M
2,668	f	1,567	M	2,991	F	1,890	TF	2,494	f	1,705	f
2,567	M	1,407	f	2,914	F	1,614	f	2,400	f	1,573	M
2,476	f			2,829	M	1,605	f	2,336	tf	1,567	M

Des phases analogues ont été mises en évidence avec le gallium ([6]) et le fer trivalent ([7]). Il semblerait que leur structure dérive de la forme α des bronzes fluorés K_xFeF_3 ([8]).

Nous n'avons pas pu obtenir pour le moment de monocristal de $RbCrF_4$. A l'exception de quelques raies de faible intensité, son spectre X peut s'indexer dans le système quadratique avec des paramètres voisins de ceux de $TlAlF_4$. En se basant sur les résultats obtenus avec $TlCrF_4$, on constate que l'indexation est possible, dans le système quadratique, en prenant une maille plus grande telle que $a = 2a_0$ et $c = c_0$, a_0 et c_0 étant les paramètres de la petite maille. Dans ces conditions, la densité expérimentale, 3,97, implique quatre molécules par maille. Les paramètres sont :

$$a = 7,44 \text{ Å}, \qquad c = 6,43 \text{ Å}.$$

Les spectres de Rb_3CrF_6 « basse température » et de $Rb_7Cr_6F_{25}$ sont donnés dans le tableau III.

(*) Séance du 24 juin 1968.

([1]) F. Ephraïm et P. Barteczko, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 61, 1909, p. 242-243.
([2]) H. Insley, T. N. Mc Way, R. E. Thoma et G. D. White, *O. R. N. L.*, 2192, 1956, p. 1-65.
([3]) S. T. Talipov et E. L. Krukovskaja, *Trudy sredneazialsk. Univ.*, 84, 1958, p. 3-22.
([4]) J. C. Cousseins et A. de Kozak, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 991.
([5]) C. Brosset, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 235, 1937, p. 139.
([6]) J. Chassaing, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 90.
([7]) R. de Pape, A. Tressaud et J. Portier, Communication privée.
([8]) R. de Pape, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4527.

(*Laboratoire de Chimie minérale à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangement thermique d'énynes-1.5 ol-3 et du diméthyl-3.4 hexadiyne-1.5 diol-3.4.* Note (*) de MM. **Josselin Chuche** et **Noël Manisse**, présentée par M. Georges Champetier.

Le réarrangement thermique de quelques énynes-1.5 ol-3 conduit à des cétones (ou aldéhydes) γ-alléniques dont la structure a été établie par R. M. N. et infrarouge. Dans certains cas, des aldéhydes ou des cétones cyclopenténiques et diéthyléniques ont été isolés.

D'autre part, la transposition thermique du diméthyl-3.4 hexadiyne-1.5 diol-3.4 en octadiène-3.5 dione-2.7 a été effectuée.

Les travaux effectués par l'un de nous (1) sur la transposition OXY-COPE d'hexadiènes-1.5 diol-3.4, nous ont incités à étendre ce type de transposition au cas des énynes-1.5 ol-3 et des diynes-1.5 diol-3.4; un seul exemple de transposition d'ényne-1.5 (2) était alors connu (diméthyl-1.1 dicarboxylate d'éthyle-3.3 hexène-1 yne-5), mais avec de mauvais rendements. C'est ce qui nous a conduits à choisir des énynes-1.5 substitués en position 3 par une fonction hydroxyle, celle-ci favorisant la rupture de la liaison $C_3—C_4$.

Ce travail était commencé quand sont parus les travaux de Hunstmann et coll. [(3), (4)] sur le réarrangement thermique d'alkène-1 yne-5 et de diynes-1.5.

Les alcools de départ ont tous été préparés avec de bons rendements (50-65 %), par action du bromure de propargyl magnésium sur la cétone ou l'aldéhyde correspondant, selon le mode opératoire décrit par Gaudemar (5).

Les réarrangements thermiques ont été effectués en phase vapeur sous une pression de 25 à 30 mm de mercure et à des températures variant de 370 à 430°C. L'alcool est introduit goutte à goutte au sommet d'un tube de verre chauffé électriquement et rempli sur 20 cm de sa longueur par de la laine de verre. Les produits de transposition sont entraînés par un lent courant d'azote et recueillis au bas de la colonne. La C. P. P. V. montre qu'on obtient suivant les cas deux ou trois produits de transposition que nous avons séparés par chromatographie préparative en phase vapeur.

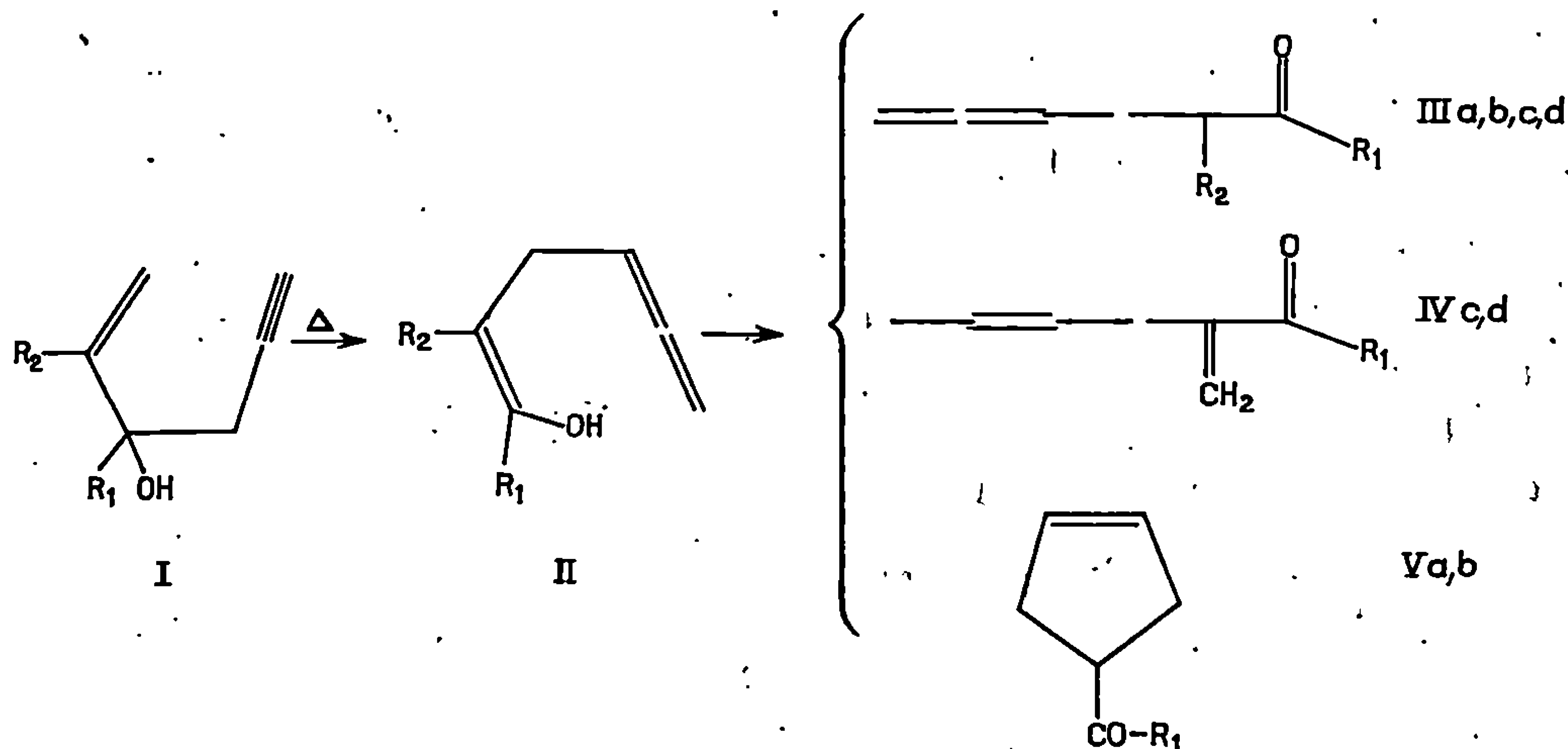
L'équation de la réaction de transposition peut être schématisée de la façon suivante (*voir* schémas I à V).

Nous avons dans tous les cas isolé et caractérisé les aldéhydes ou les cétones γ alléniques par leur spectre de R. M. N. :

— Un multiplet à $5\text{-}5{,}1.10^{-6}$ d'intensité 1 et un multiplet à $4{,}6\text{-}4{,}7.10^{-6}$ d'intensité 2 caractéristiques des protons du système allénique.

— Un singulet à 2,07-2,08.10^{-6} d'intensité 3 dû au groupement méthyle en α du carbonyle (III *b*, *d*) ou un signal à 9,7.10^{-6} (triplet ou doublet d'intensité 1 de l'hydrogène aldhéhydique (III *a*, *c*) et par leur spectre infrarouge : $\nu_{C=C=C} \simeq 1960$ cm^{-1} et $\nu_{C=O} \simeq 1700$ cm^{-1}.

— Indices de réfraction : (III *a*) $n_D^{23,3}$ 1,4845; (III *b*) $n_D^{23,3}$ 1,4625; (III *c*) $n_D^{23,3}$ 1,4769; (III *d*) $n_D^{23,8}$ 1,4613.



(*a*) $R_1 = H$, $R_2 = H$. (*b*) $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$.
(*c*) $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$. (*d*) $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$.

A côté des composés alléniques nous avons séparé les composés carbonylés cyclopenténiques (V *a*) et (V *b*). [R. M. N. : singulet à 5,65.10^{-6}; massif à $\simeq$3.10^{-6} du proton en α du carbonyle, singulet à 2,1.10^{-6} du méthyle en α du carbonyle (V *b*), doublet à 9,6.10^{-6} de l'hydrogène aldéhydique (V *a*). Infrarouge : (V *b*) $\nu_{C=O}$ à 1710 cm^{-1} et $\nu_{C=C}$ à 1620 cm^{-1}.]

— Indices de réfraction : (V *a*) $n_D^{23,3}$ 1,4960; (V *b*) $n_D^{23,8}$ 1,4689.

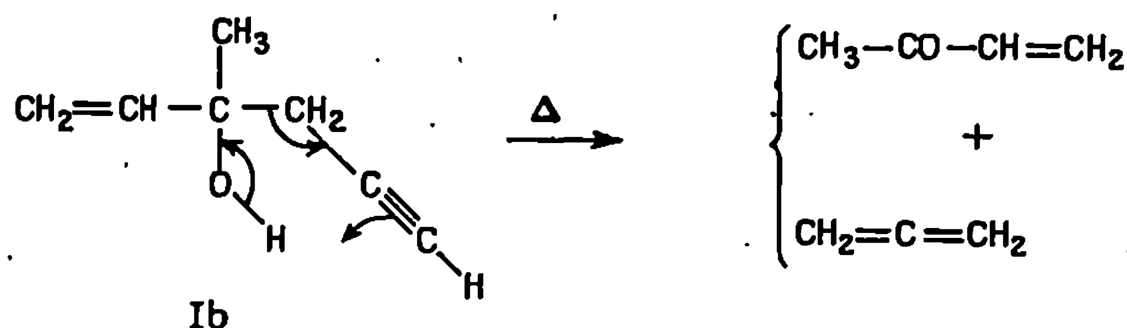
Lorsque $R_2 = CH_3$ ceux-ci sont remplacés par des composés carbonylés diéthyléniques (IV *c*) et (IV *d*). [R. M. N. : deux multiplets centrés entre 5,7 et 6,1.10^{-6} du méthylène oléfinique, massif centré à 5,4-5,5.10^{-6} des deux autres protons éthyléniques, à 2,93.10^{-6} le méthylène en α des deux doubles liaisons, à 1,6.10^{-6} le méthyle fixé sur une double liaison, pour (IV *c*) singulet du proton aldéhydique à 9,45.10^{-6} et pour (IV *d*) singulet du méthyle en α du carbonyle à 2,25.10^{-6}.]

Infrarouge : (IV *c*) $\nu_{C=C}$ à 1625 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ à 1690 cm^{-1}; (IV *d*) $\nu_{C=C}$ à 1618 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ à 1670 cm^{-1}.

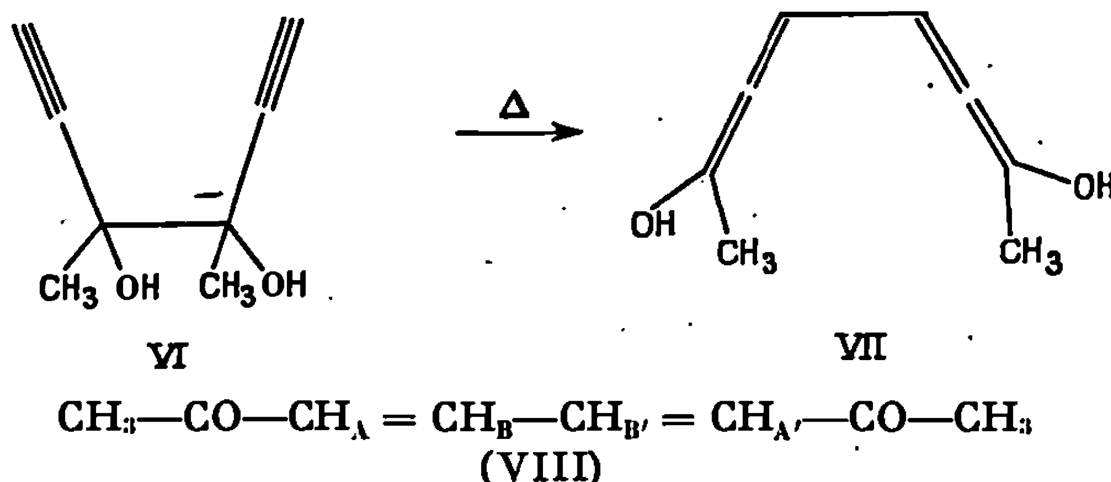
Indices de réfraction : (IV *c*) $n_D^{23,8}$ 1,4775; (IV *d*) $n_D^{23,8}$ 1,4631.

En piégeant à basse température, nous avons isolé des produits de coupure ([6]), qui sont pour (I *b*) la méthylvinylcétone et l'allène (singulet

en R. M. N. [7] à $4,67.10^{-6}$ à — 20°C). La formation de ces produits s'interprète aisément par le mécanisme suivant :



La transposition du diméthyl-3.4 hexadiyne-1.5 diol-3.4 (mélange à 50 % de chacun des deux isomères méso et racémique) est réalisée à 350°C sous un vide beaucoup plus poussé (0,01 mm de mercure). On récupère à la sortie du four des cristaux d'octadiène-3.5 dione-2.7 (VIII) (Rdt 25 %) dont le point de fusion est de 124°C [litt. [8], F 126°C]. Ce résultat peut s'interpréter par le schéma réactionnel suivant qui fait intervenir une forme énolique intermédiaire (VII) :



$$CH_3—CO—CH_A = CH_B—CH_{B'} = CH_{A'}—CO—CH_3$$
(VIII)

La structure *trans-trans* des deux liaisons éthyléniques est établie par R. M. N. Les quatre protons éthyléniques forment un système AA′ BB′ qui ne peut s'interpréter au premier ordre. Dans le cas général, un tel spectre comporte 28 bandes [9] mais certaines d'intensité très faible, et, comme de plus nous avons ici $J_{AA'} = 0$, il n'apparaît plus que 12 bandes réparties en deux massifs symétriques par rapport à $(\nu_A + \nu_B)/2$ en cycles par seconde. Le calcul fait intervenir les trois paramètres :

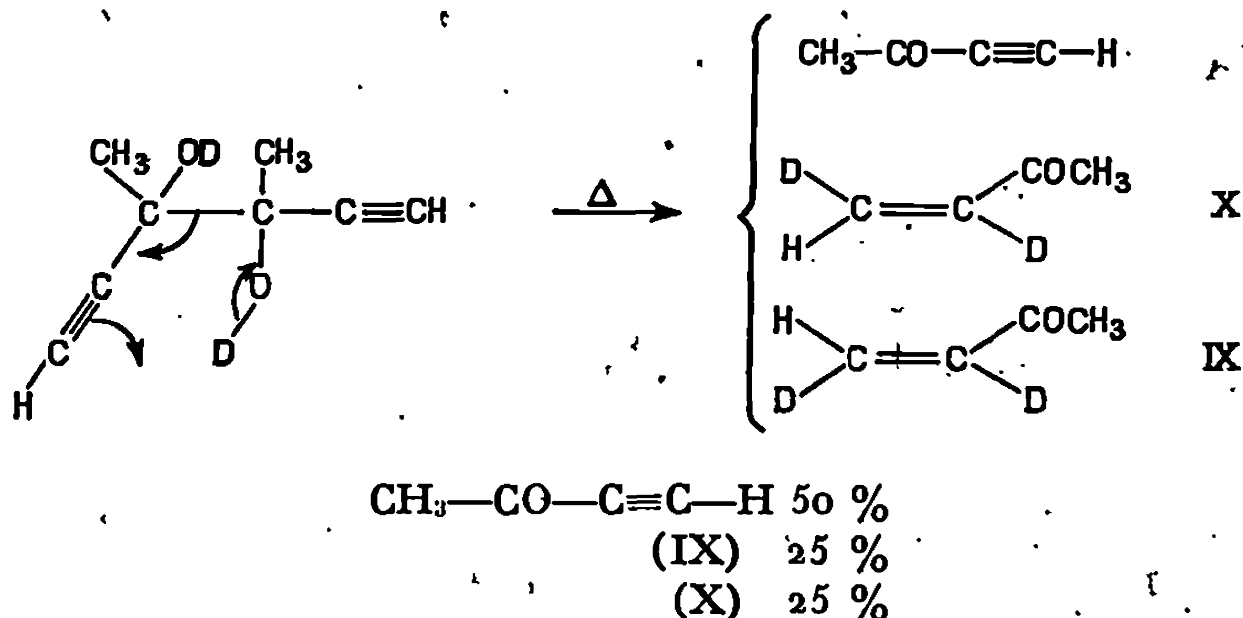
$$N = J_{AB} + J_{AB'}, \qquad M = J_{BB'} + J_{AA'}, \qquad L = J_{AB} - J_{AB'}$$

qui sont calculés à partir du spectre expérimental (le détail du calcul sera donné dans une prochaine publication). Les constantes de couplage calculées sont :

$$J_{AB} = J_{A'B'} = 15,2 \text{ c/s}, \qquad J_{AB'} = J_{A'B} = -0,5 \text{ c/s}, \qquad J_{BB'} = 10,8 \text{ c/s}.$$

La valeur trouvée = 15,2 c/s pour J_{AB} et $J_{AB'}$ montre que les deux liaisons éthyléniques sont *trans*; un tel résultat était d'ailleurs prévisible, si on admet l'existence de la forme énolique intermédiaire (VII); en effet, celle-ci se réarrange en donnant l'isomère le plus stable, c'est-à-dire le *trans-trans*.

Il se forme également des produits légers de coupure, et la transposition du glycol deutéré sur les fonctions hydroxyles nous a permis de caractériser la méthyléthynylcétone non deutériée et la méthylvinylcétone-d_2 *cis* (IX) et *trans* (X).



CH₃—CO—C≡C—H 50 %
(IX) 25 %
(X) 25 %

D'autres travaux sont actuellement en cours, en vue de préciser le mécanisme de ces réactions. Nous envisageons en particulier la formation d'un composé intermédiaire vinylcyclopropanique pour expliquer la formation de (V *a*) et (V *b*). Ces résultats, ainsi que les détails expérimentaux, seront précisés dans une Communication ultérieure.

(*) Séance du 6 mai 1968.

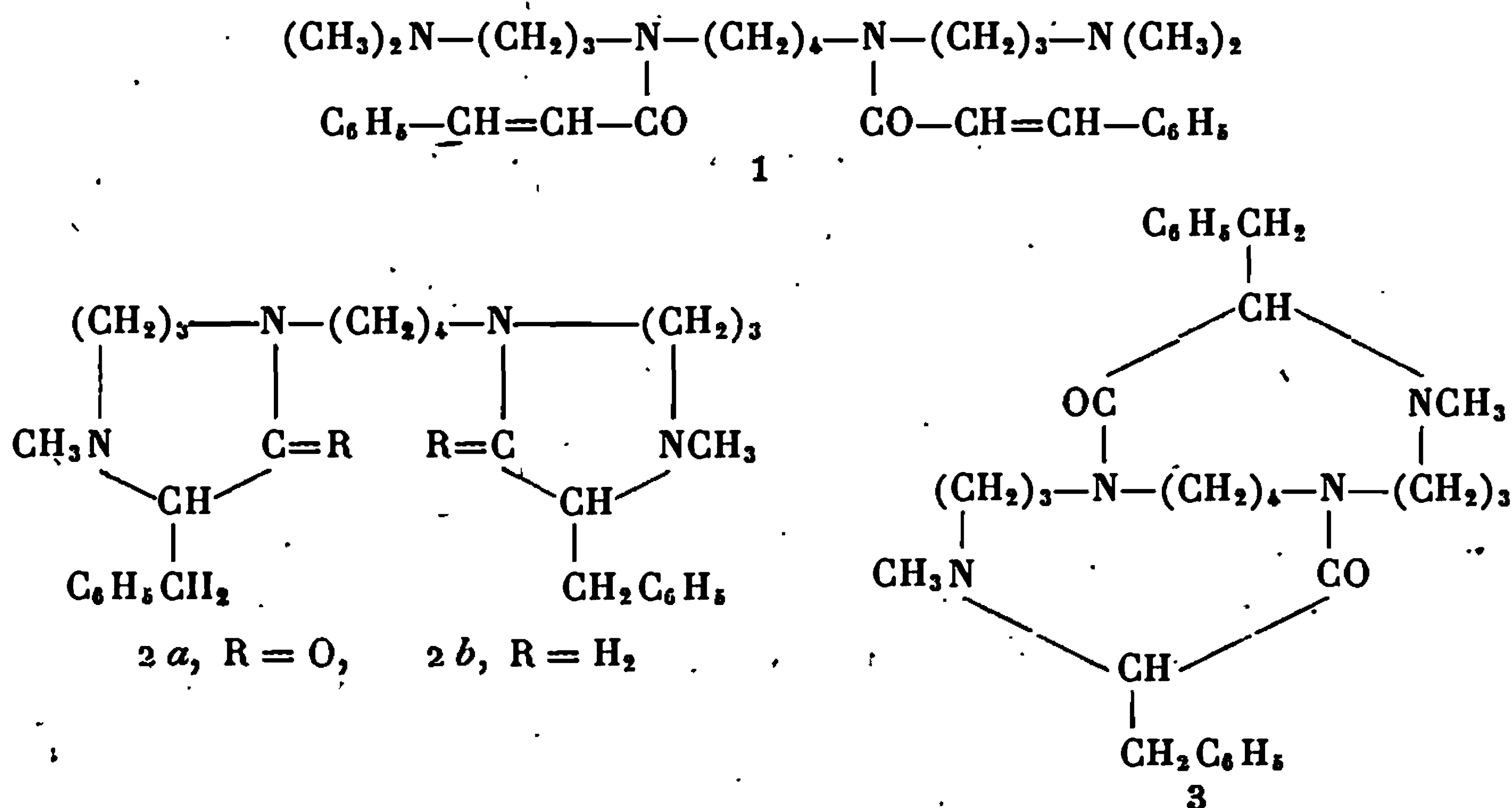
(1) J. CHUCHE, *Thèse*, Paris, 1967; J. CHUCHE et J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 p. 1491.
(2) D. K. BLACK et S. R. LANDOR, *J. Org. Chem.*, 1965, p. 6785.
(3) W. D. HUNSTMANN, J. A. DE BOER et M. H. WOOSLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1967, p. 5846.
(4) W. D. HUNSTMANN et H. J. WRISTERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 342.
(5) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 1956, p. 161.
(6) A. VIOLA, E. J. IORIO, K. K. CHEN, G. M. GLOVER, U. NAYAK et P. J. KOCIENSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3462.
(7) N. S. BHACCA, D. P. HOLLIS, L. F. JOHNSON et E. A. PIER, *N. M. R. Specira Catalog.*
(8) C. H. EUGSTER et S. PERL, *Helv. Chim. Acta.*, 32, 1949, p. 1013.
(9) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1060.

(*Faculté des Sciences de Reims, Laboratoire de Chimie générale I, Moulin de la Housse, Reims, Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos de la structure de l'homaline.* Note (*) de Mlle **Mary Païs**, MM. **Georges Ratle**, **Roger Sarfati** et **François-Xavier Jarreau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Deux nouvelles structures possibles sont proposées pour l'homaline, alcaloïde retiré des feuilles d'un *Homalium* africain. Les rectifications apportées aux deux formules précédentes (1) découlent du mode de formation de l'acide cinnamique au cours de l'hydrolyse et de l'élimination d'Hofmann de l'alcaloïde, ainsi que de l'examen des spectres de masse et de R. M. N.

Dans une Note précédente (1) nous avions proposé deux formules possibles 2 *a* et 3, pour l'*homaline*, alcaloïde retiré des feuilles d'un *Homalium* africain. Ces deux hypothèses étaient fondées sur la structure, entièrement démontrée par voie chimique, du produit 1 résultant d'une réaction d'Hofmann sur l'homaline.

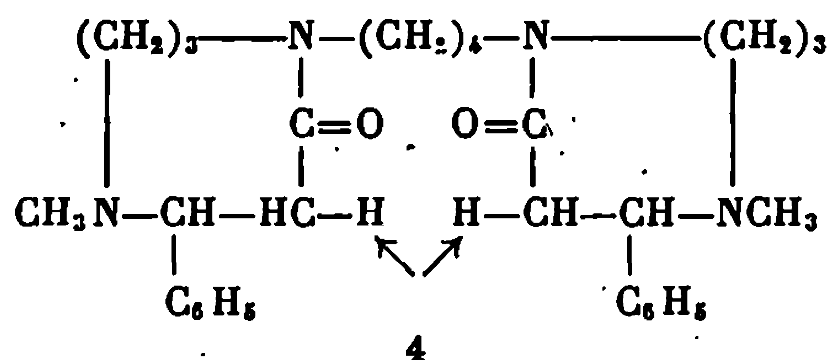


En fait, après une discussion avec le Professeur E. Wenkert et M. R. Goutarel, il paraît plus vraisemblable que l'élimination d'Hofmann, aussi bien que la formation d'acide cinnamique par hydrolyse acide ou alcaline de l'alcaloïde, sont plus facilement interprétables par une élimination des hydrogènes en β de l'azote basique et en α du C=O des amides, comme il est indiqué sur la formule 4.

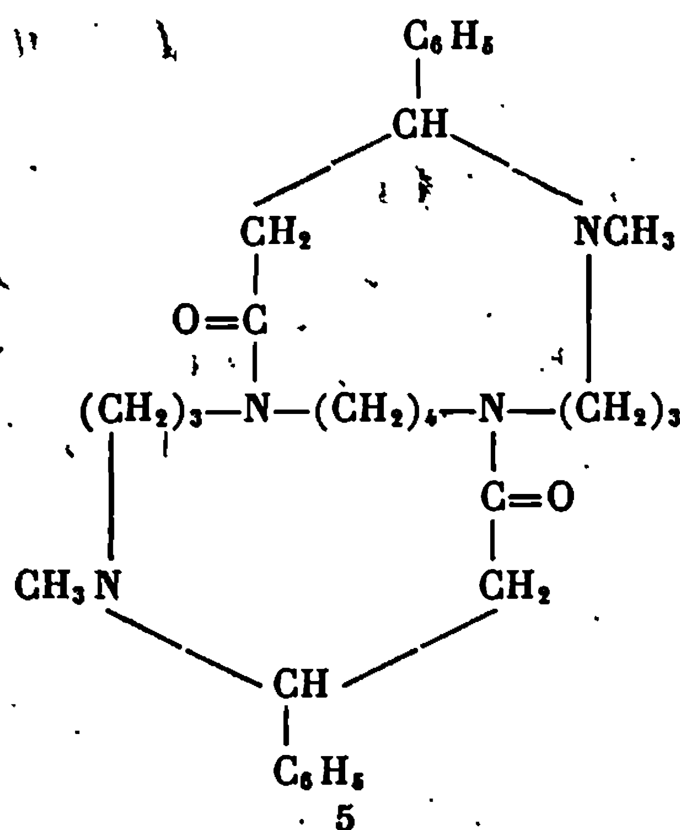
La présence de deux unités de N-méthylphénylalanine, comme éléments constitutifs de l'homaline, n'étant pas démontrée, il apparaît que les deux nouvelles structures 4 et 5 s'accordent mieux avec les propriétés physico-chimiques de l'alcaloïde.

En effet, dans le *spectre de R.M.N.* de la *bis*-dihydrodesoxohomaline, obtenue après réduction par $LiAlH_4$ des deux groupes C=O, on compte

12 protons entre 1,1 et 2.10^{-6}, qui ne peuvent être situés en α d'hétéroatomes, de noyau benzénique ou de C=O, ce qui est en accord avec les formules 4 et 5 et non avec les formules 2 ou 3.



4



5

D'autre part, ce spectre de R.M.N. montre un signal en forme de quadruplet (J = 4,5, J' = 8,5) à $3,75.10^{-6}$ (2 protons) que l'on peut attribuer aux deux CH en α des deux cycles benzéniques et des azotes basiques et couplant avec le CH_2 voisin dont les hydrogènes ne sont pas équivalents.

Enfin, on observe, dans le *spectre de masse* du dérivé synthétique 2 *b*, un ion important à $m/e = M - 91$. Cet ion correspond à la perte du groupe benzyle en β de l'azote et son absence dans le spectre de masse de l'homaline et de la *bis*-dihydrodesoxohomaline est un argument contre la présence dans l'alcaloïde de deux unités N-méthylphénylalanine.

Les deux formules 4 et 5 apparaissent donc comme les plus probables; la synthèse du produit correspondant à la formule 4 est en cours.

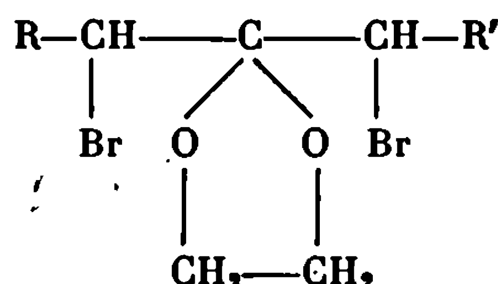
(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 37.

(*Groupe des Laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'allènes par action de dérivés gem-dialcoxylés α, α'-dibromés sur le magnésium.* Note (*) de MM. **Claude Feugeas** et **Gérard Giusti**, transmise par M. Henri Normant.

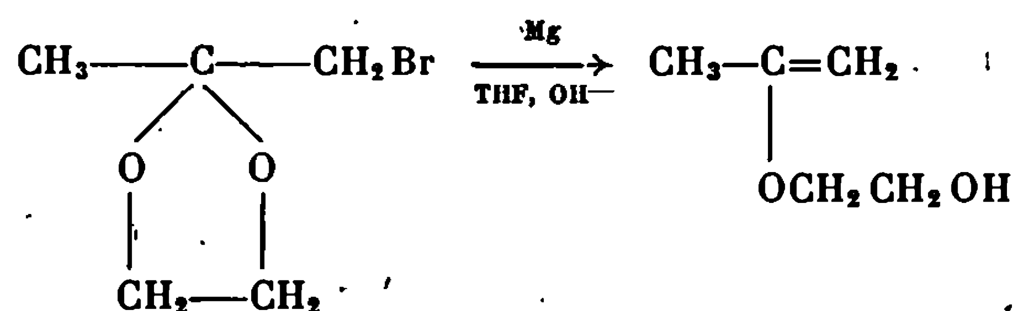
Divers composés alléniques ont été obtenus par l'action du magnésium dans le tétrahydrofuranne sur des cétals α, α'-dibromés



Cette réaction constitue une nouvelle voie d'accès aux hydrocarbures alléniques.

Parmi les méthodes de synthèse des allènes, les plus généralement utilisées sont : la déshalogénation de composés éthyléniques halogénés ([1]), les réarrangements propargyliques ([2]), l'action de dihalogénocarbènes sur les dérivés éthyléniques suivie d'une réaction d'élimination des halogènes ([3]).

Poursuivant les études que nous effectuons dans notre laboratoire sur les mécanismes des réactions mises en jeu lors de l'action du magnésium sur des cétals halogénés, nous avons été amenés à envisager l'action de cétals α, α'-dihalogénés sur ce métal. Normant et Feugeas ([4]) avaient montré que l'action du magnésium sur les cétals α-halogénés ne conduit pas à un dérivé organomagnésien normal. En effet, le produit de la réaction du méthyl-2 α-bromométhyl-2 dioxolanne-1.3 sur le magnésium fournit après hydrolyse un éther d'énol et du glycol



Nous avons pensé que l'introduction d'un deuxième atome de carbone symétrique du premier par rapport au carbone porteur de la fonction cétal pouvait conduire par son action sur le magnésium à une méthode de préparation de composés alléniques :

(I)

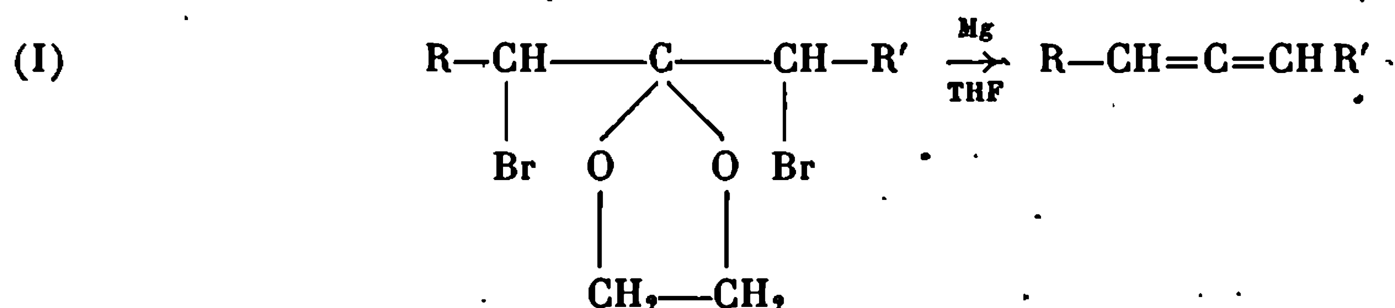


TABLEAU I.

	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^t.
CH_2——C——CH_2 | ╱ ╲ | Br O O Br | | CH_2—CH_2	80	84/0,01 (F 26)	1,5222/21
CH_2——C——CH_2 | ╱ ╲ | Br O O Br | | C_2H_5 C_2H_5	50	55/0,1 (F 32,5)	1,4772/27
CH_2——C——$CHCH_3$ | ╱ ╲ | Br O O Br | | CH_2—CH_2	70	78/0,01	1,5228/23
CH_2——C——CH—CH_2CH_3 | ╱ ╲ | Br O O Br | | CH_2—CH_2	60	85/0,01	1,5190/21,5
CH_2——C——$C(CH_3)_2$ (*) | ╱ ╲ | Br O O Br | | CH_2—CH_2	40	78/0,07	1,5191/20
CH_3—CH——C——$CH(CH_2)_2CH_3$ (*) | ╱ ╲ | Br O O Br | | CH_2—CH_2	65	91/0,01	1,5114/21

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé un certain nombre de cétals dihalogénés, soit par cétalisation de cétones α, α′-dibromées, soit par double substitution par le brome de cétals saturés (tableau I : les produits dont les formules sont marquées d'un astérisque ont été préparés suivant la deuxième méthode). Leur action sur le magnésium a permis d'obtenir avec des rendements variant entre 70 et 20 % des composés alléniques de formule générale (I), dont les propriétés sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Produits obtenus.

	É (°C/mm Hg).	I. R. (cm⁻¹).	R. M. N. [δ(10⁻⁶)/TMS].		
$CH_2=C=CH_2$	—32/700	1070 1650 1675 1925 1950	$=C\underline{H}_2$	*s* (CS_2)	4,58
$CH_2=C=CH-CH_3$	18,5/760	1690 1960	$C\underline{H}_3-CH=$ $C\underline{H}_2=C$ $CH_3-C\underline{H}=C$	*q* *m* *m*	1,62 4,52 5
$CH_2=C=CH-CH_2-CH_3$	45/760	1690 1945	$C\underline{H}_3-CH_2$ $CH_3-C\underline{H}_2-$ $C\underline{H}_2=C=$ $C=C\underline{H}-CH_2-$	*t* *m* *m* *q*	1 2 4,6 5,2
$CH_2=C=C(CH_3)_2$	40/760	1690 1940 1960	$C(C\underline{H}_3)_2$ $C=C\underline{H}_2$	*t* *m*	1,68 4,45
$Pr(H)C=C=CH-CH_3$	43/70	1925	$C\underline{H}_3-CH_2-CH_2$ $C\underline{H}_3-C(H)=C$ $-CH=C=CH-$	*t* (déformé) (*m* comprenant les $C\underline{H}_2$) *m*	0,9 1–2 4,9

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) G. G. GUSTAVSON, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 20, 1888, p. 615.

(2) YA. F. GINZBURG, *Chem. abstr.*, 34, 1940, p. 7843.

(3) W. VON E. DOERING et P. M. LA FLAMME, *Tetrahedron*, 2, 1958, p. 75.

(4) H. NORMANT et CL. FEUGEAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2568.

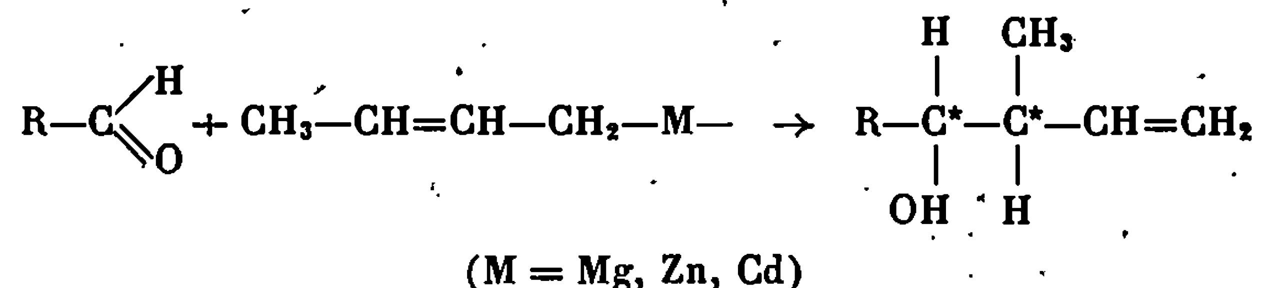
(*Laboratoire de Synthèse organique B,*
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse, Saint-Jérôme, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des réactions d'addition d'organométalliques crotyliques sur les aldéhydes.* Note (*) de M. **David Abenhaïm** et Mme **Erica Henry-Basch**, présentée par M. Henri Normant.

La stéréosélectivité de l'addition d'organométalliques crotyliques sur les aldéhydes (R—CHO) augmente avec l'encombrement de R et l'électronégativité du métal.

Les organozinciques et organocadmiens dérivés du bromure de crotyle, présentent une réactivité supérieure à leurs homologues saturés.

Notamment, leur réaction sur les aldéhydes conduit, avec de très bons rendements, à l'alcool d'addition, après transposition allylique, selon le schéma :



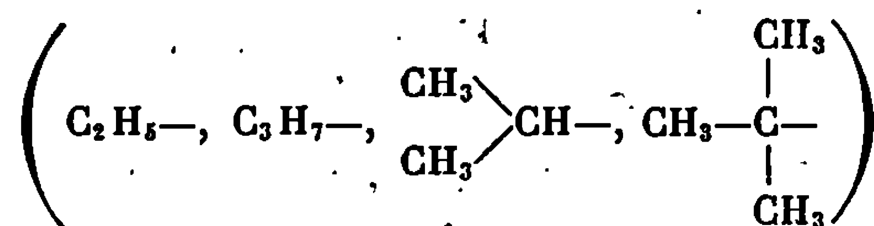
(M = Mg, Zn, Cd)

Sauf dans le cas où R = H (formaldéhyde), la réaction conduit à un couple de diastéréoisomères thréo et érythro.

Nous avons cherché à déterminer ce que devient la stéréosélectivité de la réaction précédente, lorsqu'on faisait varier plusieurs facteurs, notamment :

— la nature du métal (Mg, Zn, Cd);

— la nature de R :



— la température;

— la présence éventuelle d'halogénures métalliques;

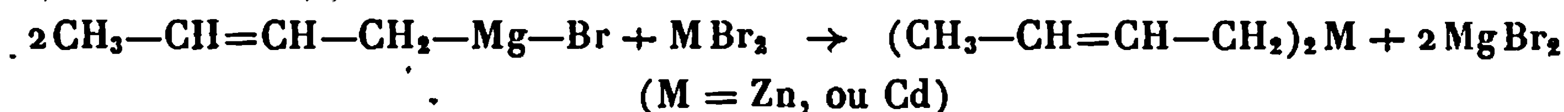
— le solvant (éther, THF, isopropyléther).

Un travail antérieur avait été effectué pour l'organomagnésien crotylique [(1), (2)] et il avait été montré la possibilité de séparation de ces alcools, en chromatographie en phase gazeuse, sur une colonne polaire (3).

Dans le cas précis de ces alcools β-éthyléniques, l'ordre d'élution est thréo, puis érythro. Les chiffres reportés dans nos tableaux sont calculés selon les aires des chromatogrammes et donnent le pour-cent d'alcool thréo avec

$$\%\ \text{thréo} = \frac{\text{thréo}}{\text{thréo} + \text{érythro}} \times 100.$$

A. Influence de la nature du métal et de R. — *a.* Les organozinciques et cadmiens sont obtenus par échange selon le schéma :



$$2\,CH_3—CH{=}CH—CH_2—Mg—Br + MBr_2 \rightarrow (CH_3—CH{=}CH—CH_2)_2M + 2\,MgBr_2$$

(M = Zn, ou Cd)

— l'échange est fait à la température ambiante, puis le mélange est mis à reflux de l'éther pour l'organozincique;

— l'échange est fait à — 20°C pour l'organocadmien particulièrement instable à température ambiante.

Dans les deux cas, l'excès d'halogénures métalliques ($ZnBr_2$; $CdBr_2$) est de l'ordre de 20 % par rapport au réactif de Grignard.

b. La condensation de l'aldéhyde est effectuée à + 35°C pour le réactif de Grignard et l'organozincique et à — 20°C pour l'organocadmien. Dans tous les cas, le temps de réaction est de 1 h, le solvant étant le diéthyléther.

Tableau I.

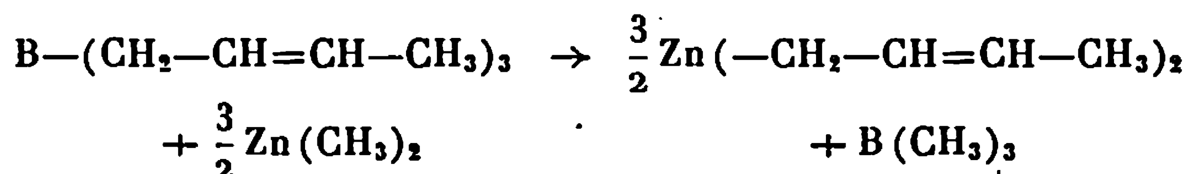
R—	C_2H_5—	n-C_3H_7—	$(CH_3)_2CH$—	$(CH_3)_3C$—
Crotyl MgBr (+ 35°C)	52	51	58	75
Crotyl Zn + 2 $MgBr_2$ (+ 35°C)	45	46	70	84
$Crotyl_2Cd$ + 2 $MgBr_2$ (— 20°C)	50	51	80	86

B. Influence de la température. — L'organozincique obtenu selon (A) ($crotyl_2Zn$ + 2 $MgBr_2$) a été amené à réagir à + 35 et — 25°C.

Tableau II.

R—	C_2H_5—	$(CH_3)_2$HC—	$(CH_3)_3C$—
+ 35°C	45	70	84
— 25°C	45	71	85

C. Influence des halogénures. — Pour cette étude, l'organozincique pur a été synthétisé par réaction d'échange avec l'organoborique correspondant, selon le schéma [4] :



$$B—(CH_2—CH{=}CH—CH_3)_3 \rightarrow \frac{3}{2}Zn(—CH_2—CH{=}CH—CH_3)_2 + \frac{3}{2}Zn(CH_3)_2 + B(CH_3)_3$$

Tableau III.

R—	C_2H_5—	$(CH_3)_2$CH—
$Crotyl_2$ Zn + 2 $MgBr_2$	45	70
$Crotyl_2$ Zn	62	75

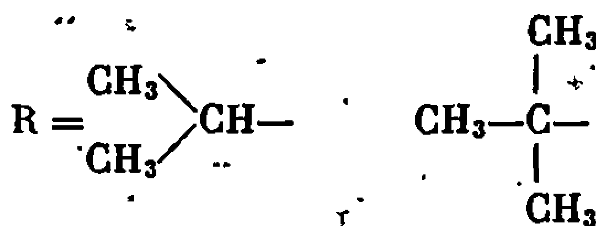
D. Influence du solvant. — Le dicrotylzinc a été préparé selon la méthode décrite en (C).

Tableau IV.

R—	C_2H_5—	$(CH_3)_2CH$—
Éther	62	75
THF	62	74
Isopropyléther	63	72

Conclusions. — Les organométalliques crotyliques, par leur souplesse d'emploi et la possibilité d'en varier la composition, permettent d'entreprendre des études stéréochimiques, dont on peut déjà retenir les conclusions suivantes :

1° La réaction de ces organométalliques crotyliques n'est pas stéréosélective lorsque R— = C_2H_5—, n-C_3H_7— ; elle le devient lorsque l'encombrement de R augmente :



2° Une modification de la température et du solvant dans les limites étudiées et dans le cas de l'organozincique, ne semble pas modifier la stéréosélectivité.

3° Les halogénures métalliques, par contre, semblent jouer un rôle plus net.

4° Enfin, la stéréosélectivité de ces réactions augmente avec l'électronégativité du métal,



Dans la mesure où la réactivité des organométalliques est reliée au caractère électronégatif du métal, il semble que la stéréosélectivité augmente lorsque la réactivité diminue. Des travaux se poursuivent en vue d'une meilleure compréhension des différents aspects de ces problèmes.

(*) Séance du 24 juin 1968.

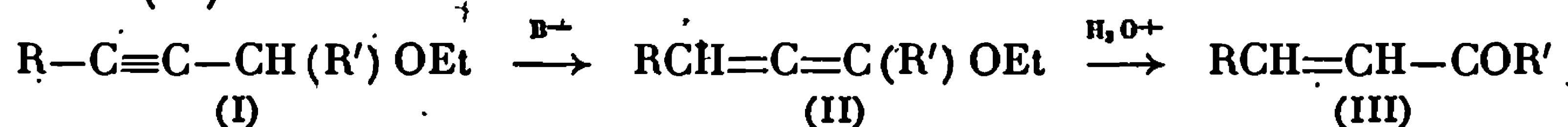
(1) Y. Gault, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2584.
(2) Y. Gault et H. Felkin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1342.
(3) Y. Gault et H. Felkin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 742.
(4) K. H. Thèle, G. Engelhardt, J. Kohler, et M. Armstedt, *J. Organometalchem.* 9, 1967, p. 385-393.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Bâtiment 411, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation d'éthers α-acétyléniques dépourvus de groupement phényle.* Note (*) de M. **Richard Mantione**, présentée par M. Henri Normant.

Des éthers α-acétyléniques ont été isomérisés en éthers β-acétyléniques. Ceux-ci ont été caractérisés par infrarouge et par chromatographie en phase vapeur, l'un d'eux a été comparé à un éther β-acétyléniques préparé de façon univoque. Cette isomérisation est accompagnée d'une réaction secondaire de dégradation conduisant à un mélange d'hydrocarbures.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons exposé une méthode de synthèse originale de carbonylés α-éthyléniques (III) par isomérisation basique d'éthers (I), suivie de l'hydrolyse acide de l'allénique intermédiaire (II) :



$$\underset{(I)}{R-C\equiv C-CH(R')OEt} \xrightarrow{B^-} \underset{(II)}{RCH=C=C(R')OEt} \xrightarrow{H_3O^+} \underset{(III)}{RCH=CH-COR'}$$

Les éthers ne possédant pas de substituant aromatique ne donnent pas lieu à une transposition allénique et sont donc inaptes à la préparation de carbonylés. Une étude analogue entreprise par Arens et coll. ([2]) confirme l'absence de composés alléniques : l'action de l'amidure de sodium ou de potassium, au sein de l'ammoniac liquide, entraîne la formation d'ényne avec élimination d'alcool :



$$RCH_2-C\equiv C-CH_2OEt \xrightarrow{-EtOH} R-CH=CH-C\equiv CH.$$

Nous avons déjà observé que l'isomérisation d'acétals α-acétyléniques conduit à la formation d'acétals β-acétyléniques et d'alcoxy-énynes ([3]). De la même façon, l'isomérisation d'éthers α-acétyléniques permet d'obtenir des éthers β-acétyléniques. Il se forme, en outre, des produits de dégradation.

Ces résultats font l'objet de la présente Note.

1. Préparation des éthers α-acétyléniques. — Les éthers α-acétyléniques ont été obtenus selon ([1]) par condensation d'éthers α chlorés sur les magnésiens acétyléniques préparés dans le THF.

Éthers.	É(°C).	n_D^t.
$CH_3C\equiv C-CH_2OEt$	116-117	n_D^{22} 1,421
$Et\,C\equiv C-CH_2OEt$	37/10	n_D^{22} 1,425
n-$C_4H_9C\equiv C-CH_2OEt$	73/15	n_D^{20} 1,4325
n-$C_5H_{11}C\equiv C-CH_2OEt$	87/12	n_D^{20} 1,4371
n-$C_5H_{11}C\equiv C-CH(CH_3)OEt$	85/14	n_D^{22} 1,4335
$Et-C\equiv C-CH(i\text{Pr})OEt$	62/13	n_D^{22} 1,4275
n-$C_4H_9C\equiv C-CH(i\text{Pr})OEt$	92/15	n_D^{22} 1,4347
n-$C_5H_{11}C\equiv C-CH(i\text{Pr})OEt$	99/14	n_D^{21} 1,4365

Les rendements sont compris entre 60 et 80 %. La pureté des produits est vérifiée par chromatographie en phase vapeur. Les microanalyses sont correctes.

2. Isomérisation. — L'isomérisation de 0,05 M d'éther α-acétylénique est réalisée par 1 g de tertiobutylate de potassium en solution dans 30 ml de DMSO additionné de 2 ml de HMPT. Elle est suivie, en prélevant dans le milieu réactionnel, à intervalles de temps de plus en plus espacés, 0,2 ml de solution qui est diluée dans 1 ml d'éther puis décomposée par de l'acide chlorhydrique étendu. La fraction organique surnageante est directement analysée par chromatographie.

L'isomérisation n'est jamais totale. Après 2 jours à 50°, il s'est formé 70 % d'éther transposé, 20 % de produits de dégradation et il reste environ 10 % d'éther α-acétylénique.

La distillation avec une colonne à bande tournante de 25 cm, ne nous a pas permis de séparer les deux isomères. L'isolement de l'éther β-acétylénique a été réalisé par chromatographie préparative et sa pureté vérifiée par chromatographie analytique.

Les produits transposés ont des constantes physiques très voisines de celles des produits de départ, mais ils peuvent être différenciés sans ambiguïté par leur spectre infrarouge. Ainsi, le spectre de $n\text{-}C_4H_9C{\equiv}C{-}CH_2OEt$ présente deux bandes acétyléniques à 2 280 et 2 235 cm^{-1} et un épaulement à 2 220 cm^{-1}. La bande éther, très intense, apparaît à 1180 cm^{-1}.

Pour l'éther isomère, $n\text{-}C_3H_7C{\equiv}C{-}CH_2CH_2OEt$, la bande acétylénique n'est pas décelable [ceci est analogue au cas de l'acétal β-acétylénique ([3])] et la bande éther est déplacée à 1220 cm^{-1}.

Ces remarques sont générales aux éthers $R{-}C{\equiv}C{-}CH_2OEt$ (R = radical aliphatique).

De façon à établir sans ambiguïté la structure de l'éther transposé, nous avons préparé un éther β-acétylénique de façon univoque en condensant un éther β-halogéné sur le lithien acétylénique préparé au sein d'un mélange HMPT-benzène ([4])



$$n\text{-}C_4H_9C{\equiv}CLi + BrCH_2CH_2OEt \rightarrow n\text{-}C_4H_9C{\equiv}C{-}CH_2CH_2OEt.$$

Les spectres infrarouges des éthers β-acétyléniques formés par transposition et par condensation sont superposables. Les chromatogrammes sont identiques.

La fraction correspondant à l'élimination d'alcool au cours du traitement de $n\text{-}C_5H_{11}C{\equiv}C{-}CH_2OEt$ est constituée par trois produits principaux. Le spectre infrarouge de ce mélange dénote la présence d'une bande acétylénique bisubstituée à 2 210 cm^{-1}. L'existence d'une double liaison est indiquée par les vibrations de valence ν(CH) à 3 025 cm^{-1}, ν(C=C) à 1620 cm^{-1} et une absorption large et de faible intensité entre 1650 et 1670 cm^{-1}.

On n'observe pas de bande correspondant à un acétylénique vrai ou à un allénique éventuel.

L'analyse des vibrations hors du plan δ(CH) à 995 et 925 cm^{-1} semblent indiquer la présence d'un groupement vinylique.

Par ailleurs, les bandes à 720 et 735 cm^{-1} d'une part, et à 955 cm^{-1} d'autre part, correspondent à des isomères *cis* et *trans* [5].

Ces diverses constatations nous amènent à penser que les produits formés pourraient être :



$$n\text{-}C_4H_9C\equiv C-CH=CH_2 \quad \text{et} \quad n\text{-}C_3H_7C\equiv C-CH=CH-CH_3 \ \textit{cis} \ \text{et} \ \textit{trans}.$$

L'isomérisation de $CH_3C\equiv C-CH_2OEt$, contrairement aux éthers de la série, ne donne pas d'éther β-acétylénique qui aurait été facilement décelé par infrarouge (acétylénique monosubstitué).

La polymérisation du produit est prépondérante. Après acidification, nous avons caractérisé l'acroléine dont le spectre infrarouge, le point de fusion de la 2.4-DNPH et le chromatogramme ont été comparés à l'acroléine pure.

L'isomérisation des éthers acétyléniques ramifiés $R-C\equiv C-CH(R')OEt$ est en cours. Comme dans les cas précédents, on observe une migration de la triple liaison et une dégradation de la molécule.

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) H. Normant et R. Mantione, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1347.

(2) J. H. Van Boom, P. P. Montijn, L. Brandsma et J. F. Arens, *Recueil*, 84, 1965, p. 31.

(3) R. Mantione, M. L. Martin, G. J. Martin et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2912.

(4) H. Normant, Th. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3446.

(5) P. P. Montijn, H. M. Schmidt, J. H. Van Boom, H. J. T. Bos, L. Bransdma et J. F. Arens, *Recueil*, 84, 1965, p. 271.

(Laboratoire de Synthèse organique,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Monomères et polymères dérivés du cyano-4-diméthyl-2.2-butyraldéhyde. Sa condensation et celle de l'acide diméthyl-4.4-formyl-4 butyrique avec l'acétone.* Note (*) de MM. Jean-Claude Mileo, Bernard Sillion et Gabriel de Gaudemaris, transmise par M. Louis Néel.

A partir d'une réaction de β-cétolisation mixte entre l'acétone et le cyano-4-diméthyl-2.2-butyraldéhyde ou l'acide-aldéhyde qui en dérive les auteurs ont synthétisé des monomères ramifiés destinés à la préparation de polyamides transparents.

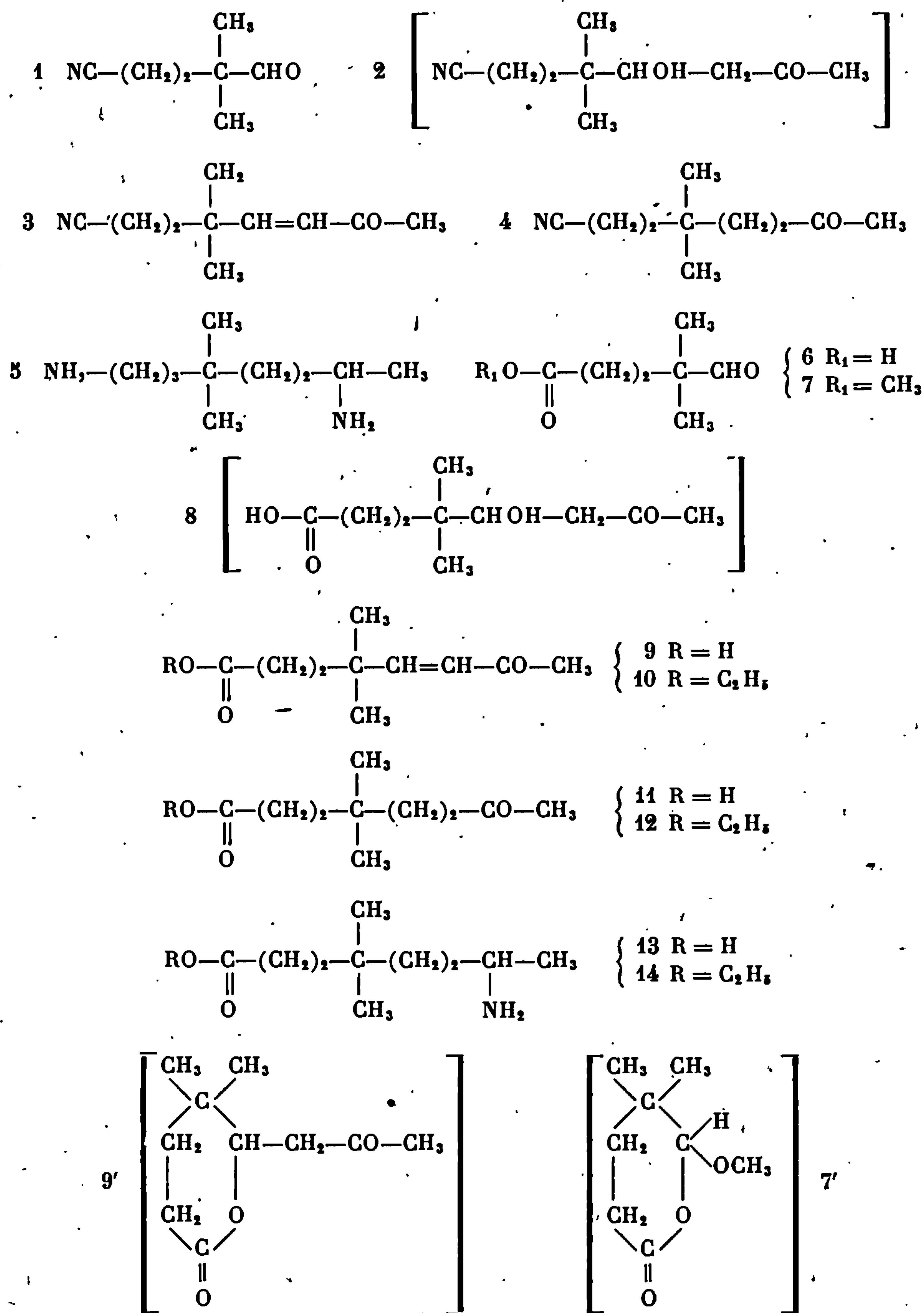
L'une des méthodes permettant d'obtenir des polyamides transparents consiste à faire appel à des monomères, en particulier diamines et acides ou esters ω-aminés, caractérisés par une chaîne principale substituée au moyen de un ou plusieurs groupements alcoyles [1]. Nous avons dans cette optique synthétisé le diamino-1.7-diméthyl-4.4-octane, 5, l'acide amino-7-diméthyl-4.4-octanoïque, 13, et l'ester éthylique de ce dernier, 14. La parution très récente d'un brevet couvrant le même type de synthèse nous a conduit à publier rapidement nos résultats [2].

La réaction de base est une condensation de type β-cétolisation mixte [3] de l'acétone avec le cyano-4-diméthyl-2.2-butyraldéhyde, 1 [produit de cyanoéthylation de l'isobutyraldéhyde [4]] ou avec l'acide-aldéhyde correspondant 6.

La condensation de 1 et de l'acétone, en présence de potasse alcoolique comme catalyseur, conduit au cétol 2, non isolé, qui est déshydraté par distillation en présence d'acide oxalique et transformé en diméthyl-4.4-oxo-7-octène-5-nitrile, 3 : $\acute{E}_{1,4}$ 126-128°, n_D^{20} 1,4787; λ_{max} 221 mμ, ε_{max} 13 700; DNPH : F 142°,5; semicarbazone : F 149°,5, λ_{max} 261 mμ, ε_{max} 30 000. Le spectre infrarouge de 3 montre, entre autres, deux bandes d'absorption d'intensités sensiblement comparables à 1672 et 1620 cm^{-1} caractéristiques d'une cétone α, β-éthylénique à conformation prédominante *s-trans*, deux bandes à 1694 et 1576 cm^{-1}, d'intensités plus faibles que les précédentes, révélant un certain pourcentage de conformation *s-cis* et enfin une forte bande à 983 cm^{-1} qui indique une cétone *trans*-éthylénique.

Le passage de 3 au diméthyl-4.4-oxo-7-octanenitrile, 4, est effectué par réduction en solution alcoolique, sous basse pression et en présence de palladium déposé sur charbon actif : $\acute{E}_{11}$ 157-158°, n_D^{20} 1,4533; DNPH : F 131°,5; semicarbazone : F 158°,5.

La réduction aminative de 4, en présence d'un excès d'ammoniac en solution alcoolique et de nickel de Raney, permet d'obtenir la diamine 5 : $\acute{E}_{30}$ 134-136°, n_D^{20} 1,4620; équivalent de neutralisation : calculé 86,16, trouvé 86,34; dibenzamide : F 115°. La formule 5 est confirmée par spectrométrie de masse et par potentiométrie en milieu isopropanol-glycol (absence totale de fonction amine secondaire ou tertiaire).



Le diméthyl-4.4-formyl-4-butyrate de méthyle, 7, est préparé par estérification de 1 dans un gros excès de méthanol sulfurique : $É_{13}$ 96°, n_D^{20} 1,4308 [litt. ([6]) : $É_{0,5}$ 40-42°, n_D^{20} 1,4306]. Son spectre infrarouge montre, entre autres, deux bandes d'absorption à 2 700 et 2 805 cm^{-1}, caractéristiques du C—H aldéhydique, ce qui permet d'écarter, tout comme dans le cas de certains acides δ-cétoniques ([7]), la possibilité pour 7 d'une

forme cyclique méthoxylactonique 7′. L'examen du spectre de l'acide δ-aldéhyde homologue 6 conduit à la même conclusion. Au cours de tentatives de condensation de 7 avec l'acétone, en présence de potasse méthanolique, on a constaté une consommation rapide du catalyseur qui saponifie l'ester, en dépit de la température peu élevée (15°). Il est possible que cette sensibilité au catalyseur relève d'un phénomène d'assistance à l'hydrolyse, ce que nous nous proposons d'étudier par ailleurs.

Nous avons dû condenser, en présence du même catalyseur, le sel de potassium de l'acide-aldéhyde 6 (provenant de l'hydrolyse acide de 1 [(6), (6)] avec l'acétone). Le cétol 8, non isolé, est déshydraté, par distillation sur acide oxalique, en un mélange $É_{11}$ 186-192°. La résonance magnétique nucléaire montre que ce mélange contient 84 % de 9 et 16 % de 9′. La réduction du mélange 9 + 9′ en présence de palladium déposé sur charbon et en solution alcoolique, puis l'estérification, en milieu sulfurique, du produit de cette réduction, transforment le mélange initial en mélange de dérivés 10 et 12. Bien qu'il fût théoriquement possible d'isomériser la forme 9′ cyclique en forme 9 (8) nous avons jugé préférable d'estérifier, dans l'éthanol sulfurique, le mélange 9 + 9′, ce qui permet d'obtenir un dérivé unique, l'ester cétoéthylénique 10 : $É_{11}$ 146-148°, n_D^{20} 1,4617; λ_{max} 222 mμ, ε_{max} 15 600; semicarbazone : F 126°,5, λ_{max} 260 mμ, ε_{max} 31000.

Ce dernier, par réduction en solution alcoolique en présence de palladium sur charbon, est transformé en diméthyl-4.4-oxo-7-octanoate d'éthyle, 12, qui peut d'autre part être obtenu par estérification de 4 dans l'éthanol sulfurique : $É_{11}$ 145-146°, n_D^{20} 1,4440; semicarbazone : F 80°,5.

L'acide cétonique correspondant 11 est préparé à partir de 12 par saponification et à partir de 4 par hydrolyse acide : $É_3$ 164°, n_D^{20} 1,4589; semicarbazone : F 176°,5.

Enfin une réduction aminative, en présence d'un excès d'ammoniac en solution alcoolique et de nickel de Raney, permet d'obtenir à partir de 11 l'acide ω-aminé 13 : F 218°, et à partir de 12 l'amino-7-diméthyl-4.4-octanoate d'éthyle, 14 : $É_{11}$ 136-138°, n_D^{20} 1,4479; équivalent de neutralisation, calculé 215,34, trouvé 212,76. Le spectre infrarouge de 14 ne montre vers 3 300-3 400 cm^{-1} et vers 1600 cm^{-1} que deux bandes d'absorption de faible intensité bien qu'un dosage potentiométrique, en milieu isopropano-glycol, confirme la présence d'une fonction amine primaire par molécule et l'absence totale d'amine secondaire ou tertiaire.

La polycondensation des divers monomères synthétisés fera l'objet de communications ultérieures.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) Scholven-chemie Aktiengesellschaft, Brevets français nos 1.476.146 et 1.476.147 du 27 février 1967 et no 1.471.798 du 23 janvier 1967; R. Gabler, H. Müller, G. E. Ashby, E. R. Agouri, H. R. Meyer et G. Kabas, *Chimia*, 21, 1967, p. 65; J. Charles et G. Descotes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 102.

([2]) Dynamit Nobel A. G., Brevets belges nos 697.697 du 27 avril 1967 et 697.823 du 28 avril 1967; cf. *Europ. Chem. News*, 12, no 300, 1967, p. 36.

([3]) De nombreuses références, en particulier se rapportant aux travaux de J. E. Dubois et coll., sont consignées dans le Mémoire de R. Luft, *Ann. Chim.*, 1959, p. 745.

([4]) J. F. Walker, U. S. Patent no 2.409.086 du 8 octobre 1946 (*C. A.*, 41, 1947, p. 1235) et I. G. Farbenind. A. G., Brevet français no 886.846, 1943; *voir* en outre D. Hoch et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 397.

([5]) K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt et C. A. Kelly, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 801.

([6]) Eastman, Technical Data TDS no X-176.

([7]) Yu. A. Pentin, I. S. Trubnikov, R. B. Teplinskaya, N. P. Shusherina et R. Ya. Levina, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 139, 1961, p. 1121.

([8]) J. A. Elvidge, R. P. Linstead, B. A. Orkin, P. Sims, H. Baer et D. B. Pattison, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2228.

(*Institut Français du Pétrole, Département de Recherche, Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
B. P. no 269, *Grenoble, Isère.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Essai de mise en évidence d'interactions par liaisons hydrogène « amine-amine » et « amine-dioxanne » à l'aide de mesures de polarisation diélectrique.* Note (*) de MM. **Raphaël Favier** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Georges Chaudron.

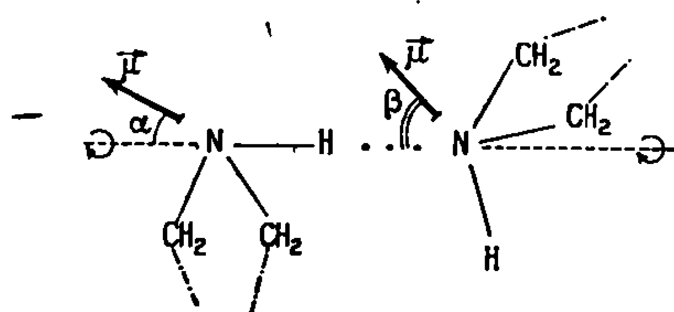
La mesure de la polarisation diélectrique de la pipéridine, pyrrolidine, N-méthylpipéridine et N-méthylpyrrolidine en solution dioxannique ne révèle aucune interaction par liaison hydrogène N—H...O dans le cas des amines secondaires; l'autoassociation de ces amines est également étudiée, en solution cyclohexanique et en phase liquide pur.

Dans le but d'étudier les interactions moléculaires de la pipéridine et de la pyrrolidine avec le dioxanne (liaisons hydrogène, en particulier) nous avons mesuré avec précision [*voir* (¹)] le moment dipolaire de ces amines en solution diluée dans le dioxanne. De plus, afin de mettre en évidence le rôle spécifique des liaisons N—H susceptibles de former des liaisons hydrogène, nous avons aussi mesuré, en solution dioxannique, le moment dipolaire des dérivés N-méthylés correspondants. Le tableau suivant regroupe l'ensemble des résultats de nos mesures (colonne II) et rappelle (colonnes I et III) des résultats antérieurement obtenus (¹), que nous serons amenés aussi à considérer pour les besoins de notre interprétation.

Amine.	μ (solvant cyclohexane) I.	μ (solvant dioxanne) II.	μ (liquide pur) III.
Pipéridine	1,10	1,15	1,21
Pyrrolidine	1,33	1,38	1,55
N-méthylpipéridine	0,76	0,82	0,65
N-méthylpyrrolidine	0,80	0,87	0,76

Le moment de la pipéridine et de la pyrrolidine paraît augmenter faiblement (de 0,05 D) lorsque ces solutés passent des solutions cyclohexaniques aux solutions dioxanniques. On peut se demander si cet écart est dû à la formation de liaisons hydrogène N—H...O. Une première réponse à cette question est donnée par l'examen des moments dipolaires des dérivés N-méthylés dans le cyclohexane et le dioxanne : on retrouve pour ces composés un accroissement (de 0,06 ou 0,07 D) voisin de celui noté plus haut, en passant du solvant cyclohexane au solvant dioxanne.

Or, ces composés ne peuvent pas se lier au dioxanne par liaison hydrogène et l'accroissement observé dans tous les cas ne serait donc dû qu'à un effet de solvant dit « normal » [2] de la part du dioxanne. Cette analyse est confirmée par le calcul suivant : en supposant qu'une liaison N—H...O se forme au sein du dioxanne, il est raisonnable d'estimer par analogie avec les liaisons N—H...O formées par le pyrrole [2] à 0,4 D l'accroissement du moment de la liaison N—H, accroissement consécutif à l'apparition de la liaison hydrogène N—H...O; on peut alors recalculer (à partir des valeurs de moments observées dans le cyclohexane) ce que deviendrait dans ces conditions le moment de la pipéridine et de la pyrrolidine dans le dioxanne : on trouve, respectivement 1,46 et 1,53 D, valeurs très supérieures aux valeurs observées expérimentalement (1,15 et 1,38 D). En résumé, le dioxanne ne produit apparemment sur ces molécules qu'un effet de solvant normal et il est permis de se demander si ce résultat ne serait pas dû au fait que, déjà dans le cyclohexane, par suite de leur autoassociation éventuelle, la pipéridine et la pyrrolidine présentent en réalité un moment exalté du fait de la présence de liaisons N—H...N.



Nous avons donc examiné l'autoassociation de la pipéridine en solution cyclohexanique.

Étude de l'autoassociation de la pipéridine et de la pyrrolidine en solution cyclohexanique. — Gomel [2] a déjà pu examiner l'autoassociation d'une amine, le pyrrole, à l'aide d'une expression simple qui relie la constante de dimérisation, K (si l'on ne considère, en première approximation, que la présence de dimères), la valeur B_0 du rapport

$$\text{limite}\left(\frac{p_2 - p_{2\infty}}{w}\right)_{w \to 0}$$

(où p_2 est la polarisation du soluté considéré à la concentration massique w et $p_{2\infty}$ sa polarisation extrapolée à dilution infinie) et les moments électriques, μ, du monomère et, μ', du dimère

$$K = \frac{9kT}{4\pi N}\,\frac{M_2^2}{M_1}\,\frac{B_0}{\mu'^2 - 2\mu^2}.$$

(On rappelle que M_1 désigne la masse molaire du solvant, M_2 celle du soluté, k la constante de Boltzmann, N le nombre d'Avogadro et T la température absolue.)

Nous avons appliqué cette même méthode à notre étude : nous avons calculé les valeurs de B_0 dans le cas des amines suivantes (y compris dans le cas des amines tertiaires qui ne peuvent pas être autoassociées; ceci afin de mettre précisément en évidence, par comparaison, le comportement des amines secondaires).

Amine........	Pipéridine.	Pyrrolidine.	N-méthyl pipéridine.	N-méthyl pyrrolidine.
B_0........	—0,073	—0,30	—0,023	—0,026

On peut déduire de l'expression de K que, B_0 étant toujours négatif, la quantité $\mu'^2 - 2\mu^2$ est également négative dans tous les cas, d'où $\mu' < \mu\sqrt{2}$. De plus, les résultats précédent indiquent déjà que les amines secondaires ne semblent pas se différencier des amines tertiaires.

Examinons si un moment de dimère, μ', tel que $\mu' < \mu\sqrt{2}$, est compatible avec l'hypothèse d'un complexe formé par liaison hydrogène. On peut calculer approximativement la valeur du moment, μ', d'un dimère en admettant que la liaison N—H d'une molécule se place suivant l'axe de l'orbitale occupée par la paire libre d'électrons de l'atome d'azote de l'autre molécule; en postulant alors la libre rotation autour de la liaison N—H...N, on est ainsi ramené au calcul du moment résultant de l'action de deux vecteurs, μ, formant respectivement des angles α et β avec l'axe de rotation N—H...N autour duquel ils décrivent des cônes (*figure*).

On trouve, après intégration :

$$\mu'\,(\text{moyen}) = \mu\sqrt{2(1 + \cos\alpha\cos\beta)}.$$

Ce résultat, appliqué au cas des molécules d'amines secondaires examinées, conduit à la valeur moyenne : $\mu' = 1,75\,\mu$ et cette valeur est donc incompatible avec notre observation précédente, $\mu' < \mu\sqrt{2}$. [On pourrait, pour interpréter cette donnée, dérivant de l'expérience $(\mu' < \mu\sqrt{2})$, admettre que les « dimères » formés résultent plutôt d'interactions dipôle-dipôle conduisant à l'apparition d'édifices labiles, de faibles moments.]

En conclusion, si l'on admet l'existence de l'autoassociation par liaison hydrogène de la pipéridine et de la pyrrolidine [Linnell et coll. ([3]) auraient observé l'autoassociation de la pyrrolidine par spectrométrie infrarouge] on doit constater que cette association ne se traduit pas sur les valeurs de la polarisation diélectrique de ces composés en solution diluée. Par contre, la comparaison des valeurs portées dans les colonnes I et III du tableau permet de mettre en évidence l'autoassociation de ces composés en phase liquide pur : on constate un assez bon accord des valeurs du moment en phase liquide pur [calculé selon Onsager ([4])] et du moment mesuré en solution diluée dans un solvant inerte [selon la méthode de Debye ([5])] dans le cas des composés de moment égal ou inférieur à 0,8 D; on note aussi un désaccord croissant de ces valeurs, de la pipéridine à la pyrro-

lidine. Divers travaux antérieurs [6] ont permis de constater que les deux valeurs de moment (en phase liquide et en solution diluée) coïncidaient généralement bien, même dans le cas de substances fortement polaires, tant que ne se superposait pas aux interactions dipôle-dipôle une autre forte interaction (liaison hydrogène, par exemple). Il semble donc que les écarts observés dans le cas de la pipéridine et surtout de la pyrrolidine soient à attribuer à leur autoassociation par liaison hydrogène, inexistante dans le cas des dérivés N-méthylés.

(*) Séance du 20 mai 1968.

(1) R. Favier et M. Gomel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1368.
(2) M. Gomel, *Thèse*, Paris, 1963.
(3) R. H. Linnell, L. Aldo et F. Rabb, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1401.
(4) L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1486.
(5) P. Debye, *Polar molecules*, Dover Publications, New York, 1929.
(6) H. Lumbroso, *Les propriétés électriques des molécules*, C. D. U., Paris, 1963, p. 27.

(*Faculté des Sciences,
avenue Moulay-Chérif, Rabat, Maroc.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de l'enthalpie du diopside synthétique entre* 298 *et* 1885°K. Note (*) de M. **Albert Ferrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une préparation synthétique de $CaMgSi_2O_6$ a été étudiée par la méthode du calorimètre à chute. Les mesures, dispersées de 0,8 kcal environ, permettent d'ajuster deux expressions analytiques :
en phase cristallisée : $H_T - H_{298} = 0{,}066\,514\ T + 4\,253{,}17/T - 34{,}0935$ kcal/mole;
en phase liquide : $H_T - H_{298} = 0{,}084\,983\ T - 31{,}594$ kcal/mole.
La chaleur de cristallisation du diopside est de 30,7 ± 0,8 kcal/mole à 1665°K, elle décroît de 8,5 kcal entre 1665 et 353°K.

Le diopside, silicate de chaux et de magnésie, a fait récemment l'objet d'une mesure de sa chaleur de dévitrification à la température ambiante [1]; la même préparation a été également soumise à des mesures d'enthalpie entre 298 et 1885°K. Après avoir séjourné 1 h dans un four, le diopside tombait dans un calorimètre où était mesurée la quantité de chaleur cédée au cours du refroidissement de l'échantillon jusqu'à 298°K. Deux dispositifs ont été utilisés : soit un calorimètre à eau ordinaire, soit un calorimètre anéroïde adiabatique déjà utilisé pour diverses études, notamment celle du corindon, substance de référence [2]. L'échantillon était contenu dans une ampoule en silice ou dans une boîte de molybdène, sous pression réduite d'hélium; des mesures séparées sur les récipients vides permettaient de soustraire l'effet de ces derniers.

La température de fusion du diopside est 1665°K mais, dans le système ternaire $CaO\text{-}MgO\text{-}SiO_2$, ce point congruent est entouré de quatre eutectiques à 1648, 1630, 1623 et 1593°K [3], il est donc évident que toute préparation de diopside, dont la composition réelle n'est pas rigoureusement $CaMgSi_2O_6$, présentera un petit intervalle de fusion. Ce phénomène a été effectivement constaté dans la présente étude et, par précaution, les valeurs proches du point de fusion théorique n'ont pas été retenues pour l'ajustement statistique de la fonction $H_T - H_{298} = f(T)$. Toutes les valeurs expérimentales d'enthalpie, exprimées entre l'état d'équilibre à la température T et l'état cristallisé à la température de 298°K, sont portées sur la figure. Ces résultats sont représentables par les expressions analytiques suivantes :

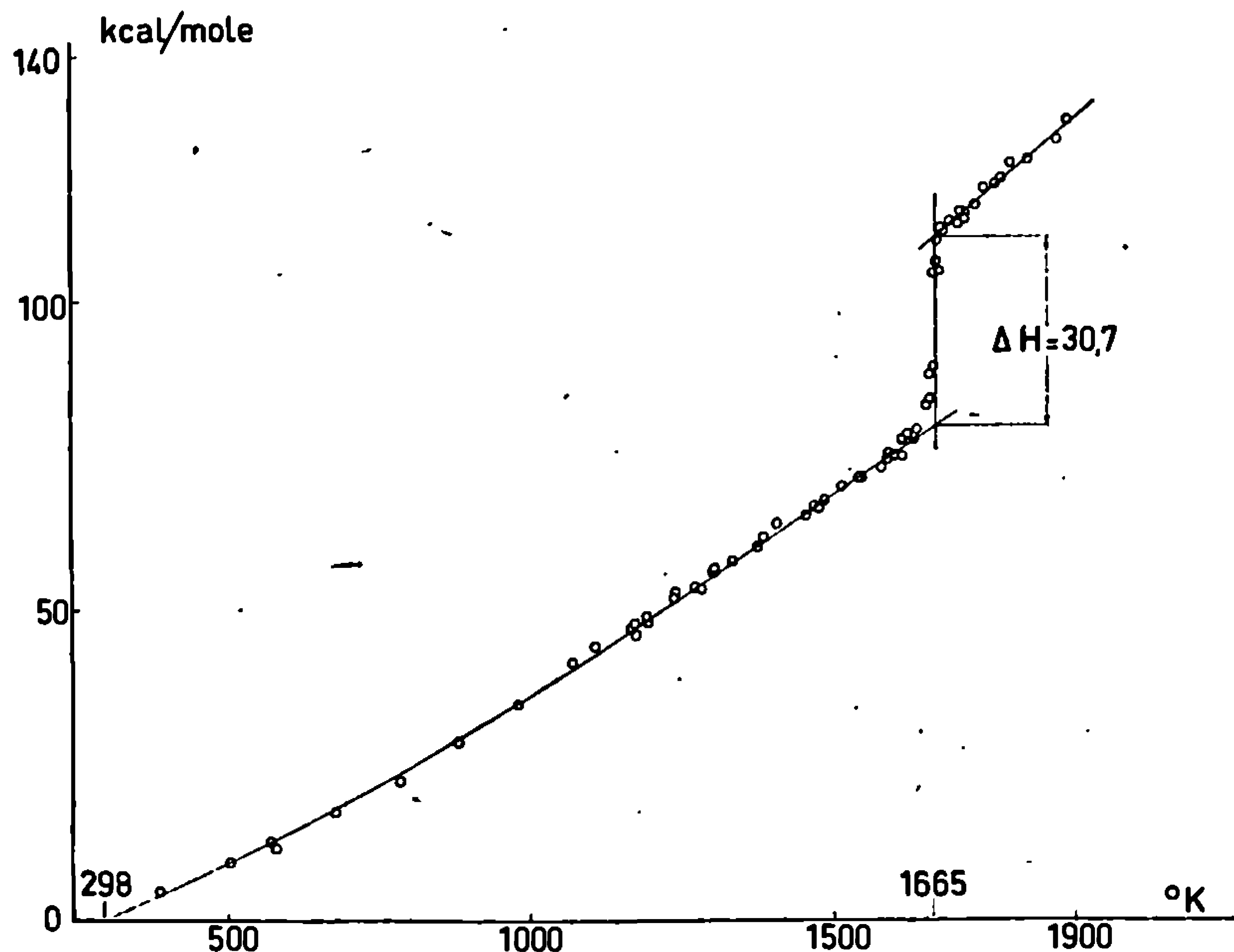
I. Phase cristallisée, 38 mesures, écart quadratique moyen 0,78 kcal,
$H_T - H_{298} = 0{,}066\,514\ T + 4\,253{,}17/T - 34{,}0935$ kcal/mole;

II. Phase liquide, 16 mesures, écart quadratique moyen 0,87 kcal,
$H_T - H_{298} = 0{,}084\,983\ T - 31{,}954$ kcal/mole.

Les présents résultats sont en accord à 1 % près avec les quelques mesures connues à l'état solide [(4), (5), (6)]. La chaleur de cristallisation

à l'état d'équilibre est obtenue par différence entre les expressions I et II pour T = 1665°K; on obtient 30,7 ± 0,8 kcal/mole au niveau de probabilité 0,95, ce qui est significativement différent de la chaleur de recristallisation à 353°K, mesurée sur le même produit, au moyen de la calorimétrie de dissolution : 22,2 ± 0,6 kcal/mole [1]. La chaleur de cristallisation du diopside décroît donc de 8,5 kcal entre 1665°K et la température ambiante.

L'examen des causes d'erreur systématique entachant éventuellement les présentes mesures montre que l'existence d'un intervalle de fusion, dû à une composition imprécise, et la formation d'un verre, par suite d'un



Enthalpie de $CaMgSi_2O_6$ (cristallisé et liquide), fusion à 1665°K.

refroidissement trop brutal du liquide dans le calorimètre, ne pourraient produire qu'une estimation trop faible de la chaleur de fusion. La vraisemblance de nos valeurs peut être vérifiée en appliquant la formule de Clapeyron :

$$\frac{\Delta H}{T}\frac{dT}{dP} = \Delta V.$$

D'après nos résultats, l'entropie de cristallisation $\Delta H/T$ est donc égale à 30,7/1665 kcal/° et, d'après les mesures de Yoder [7], le déplacement de la température de fusion en fonction de la pression dT/dP est, pour $CaMgSi_2O_6$, égal à 0,01297°/bar. On calcule ainsi que la cristallisation du diopside entraîne une diminution de son volume ΔV de 10,0 cm^3/mole, cette valeur est voisine de celle déduite des mesures de densité à la température ambiante ; 9,8 cm^3/mole [[8], [9]]. Enfin, en associant notre esti-

mation de ΔV et la densité du diopside liquide, 2,637 à 1665°K, mesurée par L. D. Lucas [10], on calcule que la densité du diopside cristallisé à 1665°K serait de 3,0, ce qui est compatible avec la valeur de 3,14 calculée par Dane [9]. Les résultats de la présente Note sont donc cohérents avec les autres grandeurs actuellement connues sur le diopside.

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 161.
(2) A. Ferrier et M. Olette, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4293.
(3) E. F. Osborn et A. Muan, *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems*, Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, U. S. A., 1960.
(4) W. P. White, *Amer. J. Sc.*, 47, 1919, p. 1-43.
(5) H. Wagner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 208, 1932, p. 1.
(6) K. K. Kelley, Bull. 584, Bureau of Mines, 1960, Washington.
(7) Hatten S. Yoder Jr, *J. Geology*, 60, 1962, p. 364-374.
(8) E. S. Larsen, *Amer. J. Sc.*, 28, 1909, p. 263-274.
(9) E. D. Dane Jr, *Amer. J. Sc.*, 239, n° 11, 1941, p. 809-818.
(10) L. D. Lucas, I.R.S.I.D., 1968, Communication personnelle.

(*Département Chimie physique,
Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, I.R.S.I.D.,
185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pouvoir accepteur de proton de la n-hexylamine. Étude de la complexation n-hexylamine-chloroforme par la calorimétrie en système ternaire.* Note (*) de MM. **Dagoberto Cacérès, Louis Abello,** Mme **Monique Kern** et M. **Guy Pannetier,** présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient la complexation *n*-hexylamine-chloroforme, par formation de liaisons hydrogène C—H...N. Ils comparent les résultats obtenus à ceux relatifs à la complexation cyclohexylamine-chloroforme et établissent ainsi les rôles respectifs du cycle et de la chaîne linéaire.

Dans un mémoire précédent ([1]) nous avons étudié les pouvoirs accepteurs de proton de deux amines aromatiques — aniline et N-méthylaniline — et des deux cyclohexylamines correspondantes; puis, les résultats obtenus pour ces deux séries de composés ont été comparés. Dans la présente Note, nous donnons les résultats relatifs à la complexation chloroforme-*n*-hexylamine. La comparaison cyclohexylamine-*n*-hexylamine donnera accès à l'étude de l'influence du cycle saturé par rapport à la chaîne linéaire saturée; effet inducteur et encombrement stérique.

La technique expérimentale utilisée est toujours la calorimétrie en système ternaire. A 210 cm^3 d'une solution A d'amine très diluée (0,36 M/l) dans le cyclohexane on ajoute 40 cm^3 d'une solution B de concentration variable en chloroforme dans le cyclohexane. On mesure alors la chaleur de mélange Q_M des deux solutions. Deux cas se sont présentés quant au signe de Q_M qui fut endothermique sur une partie des courbes et exothermique sur l'autre. Dans le premier cas nous avons utilisé une « méthode de zéro » en opérant simultanément au phénomène sa compensation par effet Joule. Lorsque l'effet mesuré était exothermique nous l'avons évalué par comparaison avec une quantité de chaleur voisine produite par effet Joule.

L'effet thermique global Q_C dû à la complexation amine-chloroforme est donné par

$$Q_C = Q_M - (Q_{M_0} + Q_D), \tag{1}$$

avec Q_{M_0}, chaleur de dilution de la solution A, la concentration finale en amine devient $C_A = 0{,}3$ M/l; elle est maintenue constante pour toutes les expériences; Q_D, chaleur de dilution de la solution B, C_A est alors égale à zéro; la concentration en chloroforme devient C_B; elle est variable entre 0 et environ 1,95 M/l.

La mesure de ces différentes valeurs a été faite à 25 et 40°C. Les résultats Q_C sont regroupés dans le tableau I. Les courbes d'étalonnage $Q_D = f(C_B)$ ont été déterminées lors d'une précédente étude ([1]).

TABLEAU I.

25° C.		40° C.	
C_B.	$-Q_C$ (joules).	C_B.	$-Q_C$ (joules).
0,234	229,6	0,302	227,3
0,316	293,5	0,476	327,8
0,402	354,3	0,650	417,8
0,737	548,7	0,817	491,7
1,039	670,9	0,964	549,2
1,207	726,4	1,119	601,3
1,374	778,4	1,287	651,5
1,507	809,3	1,558	718,9
1,675	845,8	1,702	754,7
1,809	873,4	1,759	766,6
1,980	905,6	1,860	788,9
1,980	904,8	1,930	796,7

Les valeurs de Q_C ont été exploitées par l'équation de L. Lamberts et Th. Zeegers-Huyskens ([3]),

$$\Delta H = \frac{2 Q_C}{V\left[\left(C_A + C_B + \frac{1}{K}\right) - \sqrt{\left(C_A + C_B + \frac{1}{K}\right)^2 - 4 C_A C_B}\right]} \tag{2}$$

qui permet, par une méthode graphique, de déterminer simultanément les constantes K et chaleurs ΔH de complexation, C_A étant constant. En effet, une seule valeur de K donnera quel que soit C_B un ΔH constant,

V = volume final de la solution = 250 cm³.

Les résultats K et ΔH obtenus, ainsi que les valeurs correspondantes de la cyclohexylamine (1) sont inscrits dans le tableau II. La comparaison des deux séries de chiffres montrent que les énergies des liaisons C—H...N formées lors de la complexation sont nettement plus élevées (environ 14 %) dans le cas de la *n*-hexylamine. Par contre, aux températures envisagées les constantes de formation sont pratiquement identiques. Le lien C—H...N est donc plus fort et par conséquent plus facilement réalisable dans le cas de la *n*-hexylamine que pour la cyclohexylamine. L'atome d'azote semble donc plus réactif et plus basique; ce qui prouverait que l'effet inducteur de la chaîne linéaire saturée est plus fort que celui du cycle saturé à même nombre d'atomes de carbone.

TABLEAU II.

Produit.	θ (°C).	K (l/M).	ΔH (kcal/M).
n-hexylamine	25	1,07₈ ± 0,02	—4,40 ± 0,05
	40	0,77 ± 0,02	—4,45 ± 0,05
Cyclohexylamine	25	1,06 ± 0,02	—3,85 ± 0,05
	40	0,80 ± 0,02	—3,89 ± 0,05

Compte tenu de cette plus grande réactivité de l'atome d'azote de la *n*-hexylamine nous devrions observer une augmentation du nombre de complexes formés et donc de la constante K. Or, nous avons constaté que les valeurs de K sont peu différentes pour les deux amines étudiées; aussi, faut-il alors considérer le problème de l'encombrement stérique et de la taille des molécules. L'accessibilité immédiate, à l'atome d'hydrogène du chloroforme, de l'atome d'azote du groupement aminé des deux molécules est pratiquement la même. Cependant la taille et les dimensions sont différentes, ainsi que le montrent notamment les densités comparées des deux substances. En effet, pour des masses moléculaires pratiquement identiques la densité de la *n*-hexylamine (0,763) est beaucoup plus faible que celle de la cyclohexylamine (0,865).

Ce fait confirme la différence de compacité entre la forme cyclique et la forme en chaîne linéaire qui donne une molécule beaucoup plus longue. Le problème peut alors être envisagé d'un point de vue statistique en considérant l'environnement de chaque molécule d'amine par celles de chloroforme. La molécule de *n*-hexylamine ayant une chaîne longue et étant moins compacte que la cyclohexylamine, un certain nombre de molécules de chloroforme l'entourant seront plus éloignées du groupement $—NH_2$ que dans le cas de la cyclohexylamine. Ce fait compense la plus grande réactivité de l'atome d'azote et justifie l'obtention de constantes de complexation amine-chloroforme très voisines dans les cas —*n*-hexylamine et cyclohexylamine — aux températures considérées.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) L. Abello, B. Servais, M. Kern et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (à paraître).

(2) L. Lamberts et Th. Zeegers-Huyskens, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 435.

(Laboratoire de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Paris, E. R. A. au C. N. R. S. n° 24, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les niveaux d'acidité des milieux eau-butylamine.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Brisset**, **René Gaboriaud** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

Le domaine d'acidobasicité utilisable dans les mélanges d'eau et de butylamine, limité par un produit ionique élevé, correspond à des milieux dont l'alcalinité, mesurée à l'électrode d'hydrogène, est d'autant plus élevée qu'ils sont plus riches en amine. Par contre, l'acidité de nombreux indicateurs relative à ces milieux varie peu, ce qui correspond à une alcalinité constante quand on l'exprime en termes de fonction d'acidité.

Divers mélanges d'eau et d'amines ont été utilisés comme solvants. Parmi ceux-ci, les mélanges d'eau et de butylamine (BTA) présentent l'avantage de constituer des solutions stables dont le produit ionique s'exprime simplement sous la forme

$$K_s = (RNH_3^+).(OH^-).$$

En effet les ions H_3O^+ et RNH^- peuvent être négligés dans ce type de solvant mixte et il n'existe pas d'autres espèces ioniques susceptibles de se former comme dans les milieux réalisés avec l'hydrazine, l'éthylène-diamine ou les aminoalcools [(1), (2), (3)].

La détermination du produit ionique a été effectuée par une méthode déjà décrite (3) avec la pile :

Hg calomel/KCl	aqueux/solvant mixte/	solvant mixte/H_2, Pt	
	saturé	saturé en KCl	HCl ou NaOH

dont la force électromotrice E (mV à 20°C) permet le calcul de la fonction $f_H = (247 - E)/58{,}2$. Cette fonction donne une indication sur l'alcalinité du milieu et s'identifie au pH en milieu aqueux. Les valeurs obtenues (*voir* figure) comparées aux résultats déjà connus pour les mélanges d'eau et d'éthanolamine (ETA) ou de diéthylaminoéthanol, montrent un comportement analogue à celui observé avec l'ETA où le produit ionique est élevé et où l'alcalinité augmente régulièrement avec la teneur en amine.

Nous avons étudié l'ionisation de divers indicateurs dans ces milieux et nous avons choisi d'utiliser plusieurs nitrophénylhydrazones pour discuter de l'existence d'un éventuel comportement par « famille ». Ces indicateurs sont indiqués dans le tableau suivant :

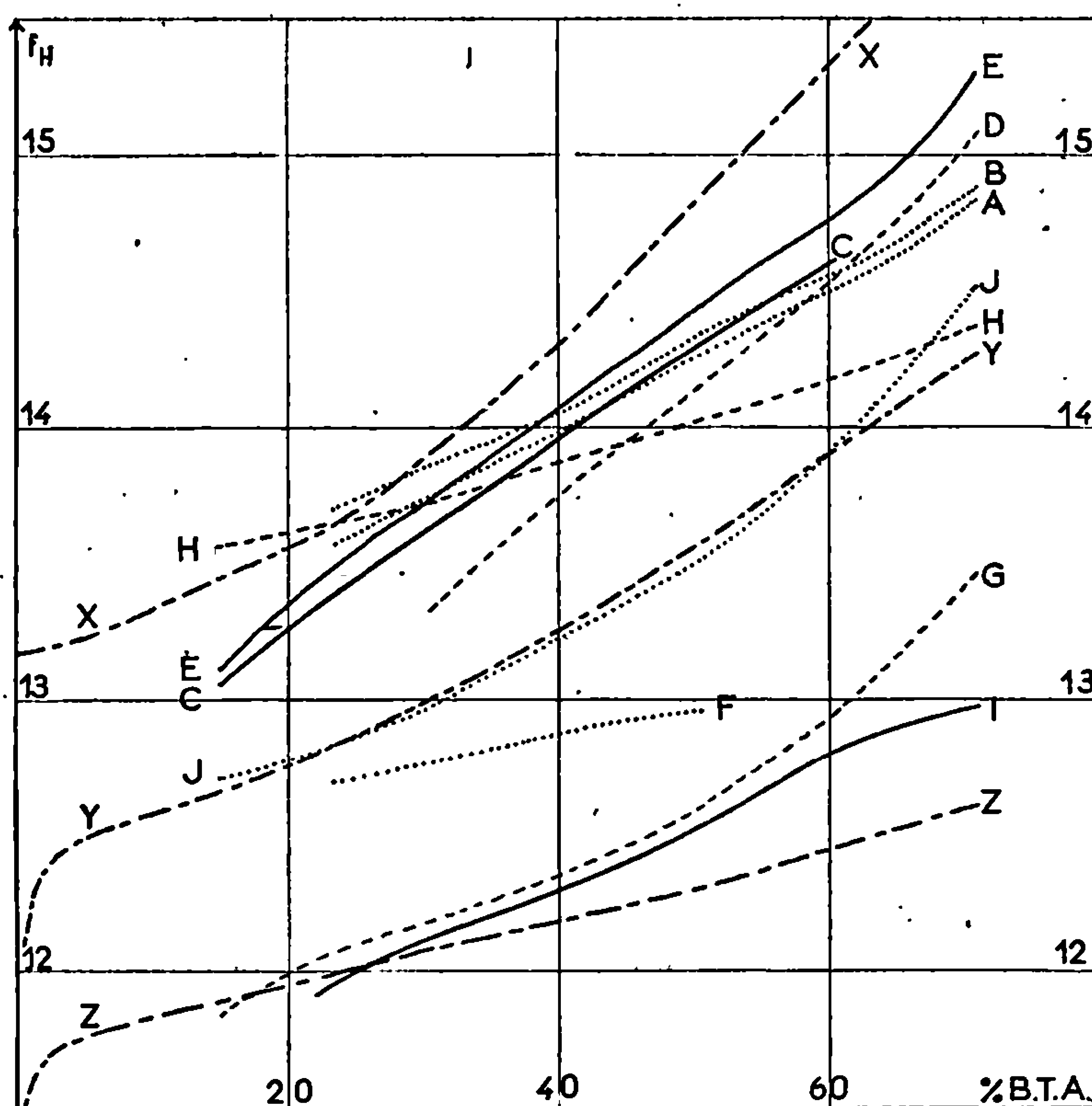
	Nitro-4 phénylhydrazones.	Dinitro-2.4 phénylhydrazones.
Acétophénone	A	L
Benzophénone	B	F
Acétone	C	M
Cyclohexanone	D	N
Cyclopentanone	E	G
Formaldéhyde	O	P

Dinitro-4.4′ diphénylamine (H); nitro-6 indazole (I); nitro-7 indazole (J).

Nous avons déterminé les constantes d'acidité relatives au solvant mixte :

$$K_a = \frac{(A^-)\,(RNH_3^+)}{(AH)}$$

par mesure spectrophotométrique du taux d'ionisation pour diverses concentrations en soude ou en chlorhydrate dans la solution. Le calcul



La courbe Y indique la neutralité dans le solvant mixte, les courbes X et Z correspondent aux milieux 10^{-1} N en soude et 10^{-1} N en acide chlorhydrique.

implique une correction de la concentration de ces espèces pour tenir compte des ions propres au milieu. Ce calcul fait intervenir le produit ionique et nous avons vérifié les valeurs précédemment calculées avec les acides J et H dont le domaine d'ionisation se situe symétriquement par rapport à la neutralité dans plusieurs mélanges. L'étude est limitée par la précipitation des phénylhydrazones dans les milieux riches en eau et, dans les milieux riches en amine, par la démixtion de la soude et l'intervention de paires d'ions dues à la forte diminution de la constante diélectrique. Ces phénomènes deviennent très gênants dès 70 % de BTA et les constantes sont connues avec une moins grande précision dans ce dernier milieu.

Les dinitrophénylhydrazones présentent, dans les mélanges eau-BTA purs, une ionisation importante qu'il est difficile de faire rétrograder par addition de chlorhydrate. En particulier, L et P se comportent comme des acides forts dans tous les mélanges. D'autre part, les solutions de ces indicateurs se dégradent rapidement : nous donnons seulement l'ordre de grandeur des constantes relatives aux solutions les moins instables. Les nitro-4 phénylhydrazones, par contre, donnent des solutions stables et leurs constantes peuvent être déterminées avec précision.

	pK$_a$ des indicateurs à t = 20°C.						
% BTA en masse.	15,0.	23,5.	30,8.	40,0.	50,5.	60,4.	70,9.
A	–	2,7	–	3,0	3,22	3,47	3,8
B	–	2,8$_2$	2,9$_0$	3,0$_6$	3,30	3,52	3,9
C	2,2	2,49	2,66	2,97	3,26	3,58	4,3
D	1,6	1,9	2,37	2,77	3,10	3,52	4,1
E	2,3	2,61	2,76	3,09	3,40	3,74	4,3
F	–	1,8	1,8	1,9	1,9	1,8	–
G	1,0	1,2	1,2	1,4	1,5	–	2,4
H	2,7$_5$	2,7$_7$	2,7$_5$	2,89	2,99	3,14	3,4
I	–	1,0$_7$	1,1$_6$	1,3$_1$	1,4$_9$	1,7$_7$	2,0
J	1,9	1,95	2,01	2,25	2,46	2,8	3,5
pK_s	3,70	3,87	4,08	4,55	5,06	5,67	6,50
f_H (solvant pur)	12,67	12,82	13,01	13,25	13,56	13,92	14,27

La position des divers indicateurs sur l'échelle f_H se déduit de celle des mélanges purs par

$$f_H\,(\text{indicateur}) = f_H\,(\text{solvant pur}) + pK_a - \frac{1}{2}\,pK_s$$

et permet de calculer le taux d'ionisation dans chaque mélange par

$$\log \frac{|A^-|}{|AH|} = f_H\,(\text{solvant pur}) - f_H\,(\text{indicateur}).$$

La figure montre ainsi que le nitro-7 indazole (J) est à demi-ionisé dans presque tous les mélanges d'eau et de butylamine et que le taux d'ionisation des nitro-4 phénylhydrazones varie peu avec la composition du milieu. Exprimé en termes de fonction d'acidité :

$$H_- = pK_{\text{eau}} + \log \frac{|A^-|}{|AH|}$$

ce comportement se traduirait en plaçant l'acidité des mélanges sur un plateau analogue à celui qu'on observe avec le diéthylaminoéthanol ([3]). La validité de cette notion est limitée car l'acidité d'indicateurs d'une même famille varie d'une façon analogue mais non parallèle. D'autre part, l'emploi de la dinitro-4.4′ diphénylamine (H) dont l'acidité relative augmente avec le pourcentage en BTA conduirait à une fonction d'acidité ascendante. L'utilisation de la fonction f_H fournit donc une meilleure description des phénomènes; en particulier, elle conduit à attribuer des

niveaux très différents aux solutions concentrées de BTA et de DEA, ce qui justifie le fait que les nitrophénols sont des acides forts en présence de BTA alors qu'ils peuvent être rétrogradés en présence de diéthylamino-éthanol.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) D. BAUER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3302.
(2) C. VERMESSE-JACQUINOT, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 235.
(3) R. GABORIAUD, *Ann. Chim.*, 1967, p. 201.
(4) R. GABORIAUD, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 157.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire Chimie* 4,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le rayonnement γ de basse énergie du germanium* 77. Note (*) de Mmes **Henriette Maria** et **Josette Dalmasso**, présentée par M. Georges Champetier.

Dix-sept nouveaux gammas sont mis en évidence dans le spectre de basse énergie de ^{77}Ge mesuré avec une diode *n-i-p* au germanium.

Introduction. — La désintégration de ^{77}Ge, de période 11 h ([1]), a été étudiée par de nombreux auteurs [([2]) à ([10])]. Le présent travail fait suite à une étude du spectre de haute énergie de ce nuclide, réalisée à l'aide d'un spectromètre à paires ([12]), et complète des résultats antérieurs ([11]).

1. Méthode de mesure. — Il a été utilisé un détecteur « R.C.A. SJGG 2-10 », associé à un préamplificateur à transistors à effet de champ « Ortec 118 A » et à un amplificateur « Ortec 220 ». La résolution de cet ensemble était

Tableau I.

Énergie et intensité relative des rayons γ de basse énergie de ^{77}Ge.

Énergie (keV).	Intensité relative.	Énergie (keV).	Intensité relative.
68,1* ± 1,0	0,13 ± 0,04	810,5 ± 0,8	4,3 ± 0,6
156,5 ± 0,6	1,2 ± 0,2	823,6 ± 0,8	1,4 ± 0,3
177,3* ± 1,5 (*c*)	< 0,25	843,0* ± 1,5 (*c*, *d*)	< 0,3
194,7 ± 0,6	3,5 ± 0,5	875,1* ± 1,3	1,1 ± 0,3
211,1 ± 0,4	58 ± 6	896,0* ± 1,0	0,25 ± 0,07
215,5 ± 0,4	56 ± 6	900,5* ± 1,5 (*d*)	0,12 ± 0,05
264,5 ± 0,4	100	907,0 ± 0,8	1,5 ± 0,3
338,3 ± 0,6	1,7 ± 0,3	913,6* ± 0,8	0,5 ± 0,1
367,2 ± 0,4	24,9 ± 3,0	923,5 ± 1,0	1,4 ± 0,3
400,4* ± 1,5	0,15 ± 0,05	925,5* ± 1,0	1,2 ± 0,3
416,6 ± 0,4	39,2 ± 4,0	929,1 ± 1,0	1,7 ± 0,3
440,0* ± 1,5	0,29 ± 0,10	939,6* ± 0,8	0,5 ± 0,1
461,5 ± 0,8	2,3 ± 0,3	946,1* ± 1,5 (*d*)	0,12 ± 0,05
475,5 ± 0,8	1,7 ± 0,3	996,0* ± 1,0	0,18 ± 0,07
558,1 ± 0,6	26 ± 3	1085,4 ± 0,6	9,2 ± 1,0
582,6 ± 0,8	1,4 ± 0,2	1115,0* ± 1,5	0,18 ± 0,07
614,7 ± 0,8	1,2 ± 0,2	1125,0* ± 1,5	0,24 ± 0,09
631,9 ± 0,8	9,2 ± 1,8	1151,5* ± 1,5	0,24 ± 0,09
633,9* ± 1,5	4,4 ± 1,0	1193,3 ± 0,6	3,6 ± 0,4
673,2 ± 0,8	1,1 ± 0,2	1216,3* ± 1,0 (*p*)	0,25 ± 0,09
714,8 ± 0,6	11,4 ± 2,0	1242,4 ± 0,8	0,5 ± 0,1
746,0 ± 1,0	2,1 ± 0,3	1264,2 ± 0,8	1,1 ± 0,3
750,2 ± 1,0	2,0 ± 0,3	1282,4 ± 1,0	0,24 ± 0,09
767,1 ± 0,8	1,7 ± 0,3	1295,7 ± 1,0	0,24 ± 0,09
781,5 ± 1,0	2,0 ± 0,3	1309,8 ± 1,0	0,7 ± 0,2
784,8 ± 1,0	2,5 ± 0,4	1313,5* ± 1,5 (*p*)	0,50 ± 0,15
794,5* ± 1,0	0,45 ± 0,11	1320,9 ± 0,8	0,43 ± 0,09
		1340,0 ± 1,5	0,10 ± 0,04

*, gamma nouveau; *d*, gamma douteux; *c*, gamma observé en coïncidence; *p*, gamma observé en paires.

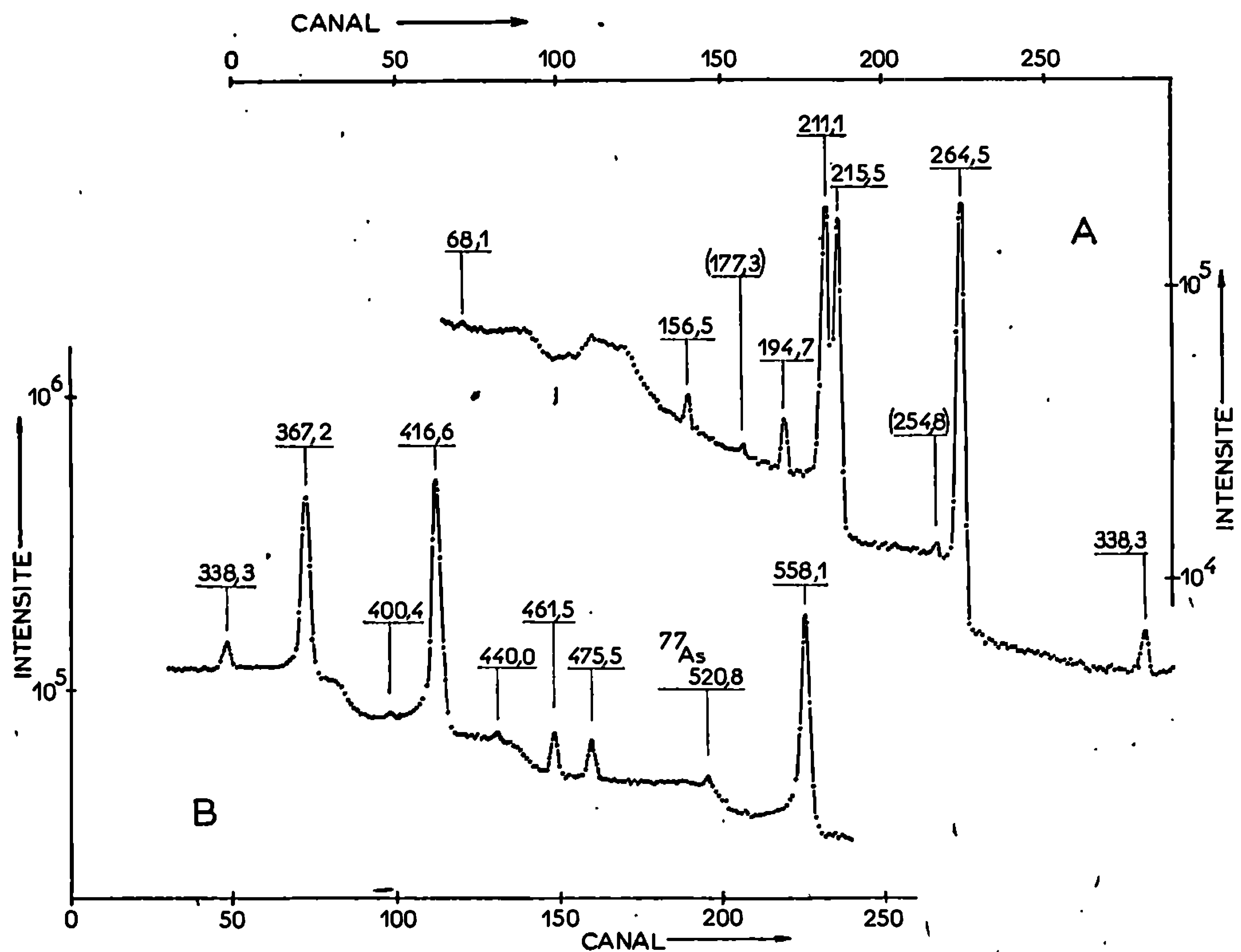


Fig. 1. — Spectre γ de basse énergie de ^{77}Ge.
Dispersion : 1,28 keV par canal (A) et 1,24 keV par canal (B).

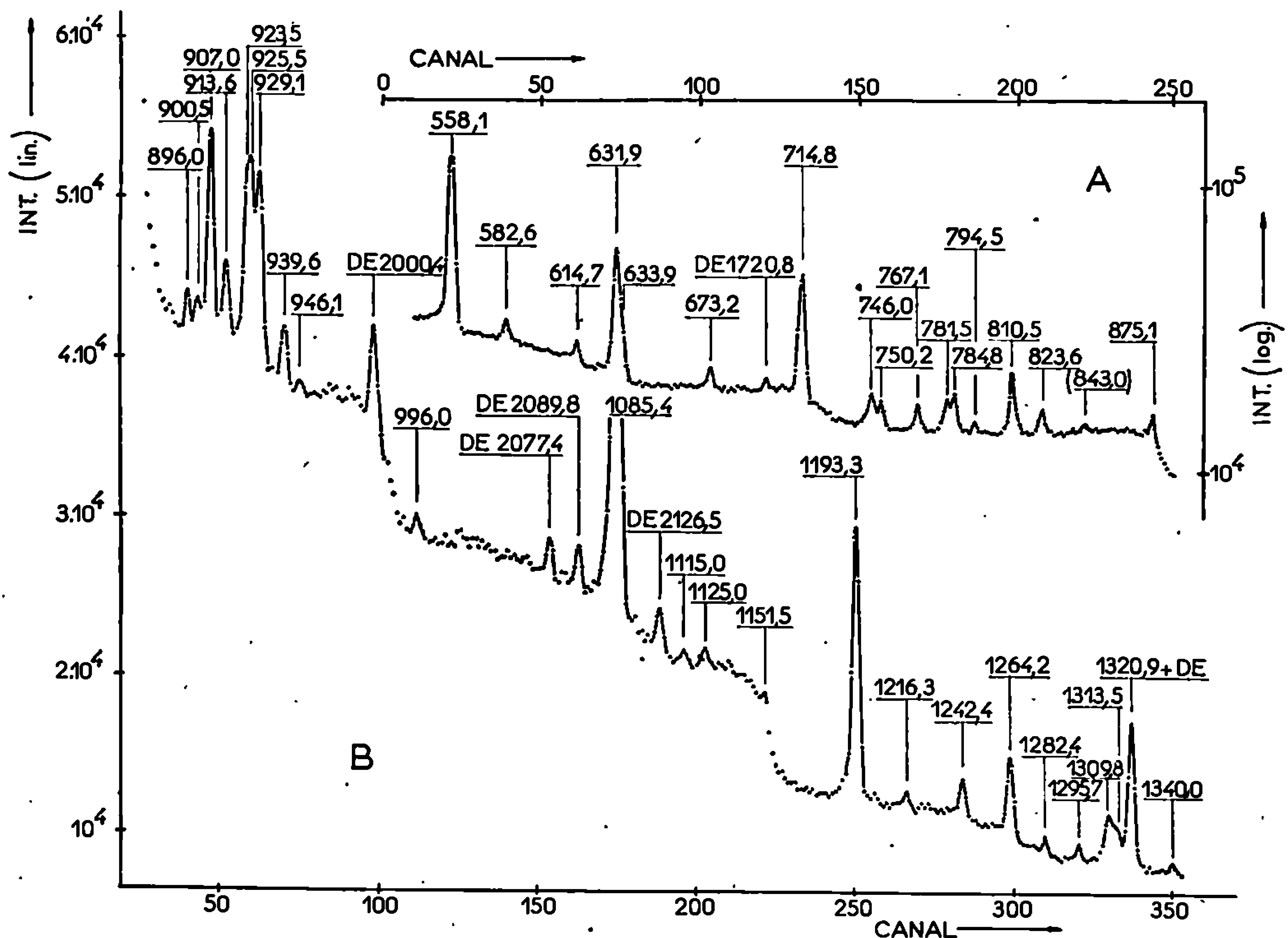


Fig. 2. — Spectre γ de moyenne énergie de ^{77}Ge.
Dispersion : 1,45 keV par canal (A) et 1,43 keV par canal (B).

de 2,7 keV pour la raie de 661 keV de ^{137}Cs. La méthode de séparation et de purification de ^{77}Ge est décrite ailleurs ([12]).

2. Résultats. — Le spectre des figures 1 et 2 révèle la présence de nombreux nouveaux gammas. Leur énergie et leur intensité relative sont rapportées dans le tableau. Il y figure également deux gammas qu'une amélioration de la résolution a permis d'observer avec le spectromètre à paires. Les raies de 794,5, 875,1, 913,6 et 939,6 ont été également observées récemment par Fink et coll. ([13]). L'analyse montre que le pic de 632 keV est complexe. Il y a dans le spectre une indication de la présence d'autres gammas encore, à 254,8, 624,8, 959,5, 982,8 et 1061,0 keV.

Le résultat des mesures de coïncidence, notamment avec les gammas de 215,5, 264,5 et 631,9 keV, et de somme et coïncidence, ainsi que la discussion du schéma de désintégration, font l'objet d'une autre publication ([14]). A côté des niveaux proposés dans ([11]), le présent travail permet de préciser l'énergie d'autres niveaux de ^{77}As : 1190,0, 1457,9, 1528,9, 1560,7 et 2110,8 keV.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) *Nuclear Data*, 1, n° 4, Academic Press, New-York, 1966, p. 9.
(2) J. R. Arnold et N. Sugarman, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 703.
(3) A. B. Smith, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 98.
(4) S. B. Burson, W. C. Jordan et J. M. Le Blanc, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 1555.
(5) A. W. Schardt, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 398.
(6) R. G. Arns, C. H. Chem, R. E. Sund et M. L. Wiedenbeck, *Nucl. Phys.*, 40, 1963, p. 132.
(7) M. B. Martin et M. L. Wiedenbeck, *Nucl. Phys.*, 48, 1963, p. 65.
(8) H. J. van den Bold, J. van den Geyn et P. M. Endt, *Physica*, 24, 1958, p. 23.
(9) R. A. Ricci, R. van Lieshout et H. J. van den Bold, *Physica*, 26, 1960, p. 1014.
(10) J. B. van der Kooi et H. J. van den Bold, *Nucl. Phys.*, 70, 1965, p. 449.
(11) J. Dalmasso et H. Maria, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 1415.
(12) H. Maria, J. Dalmasso et C. Ythier, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1677.
(13) Anne Ng, R. E. Wood, J. M. Palms, P. Vernugopala Rao et R. W. Fink, Communication personnelle, 1968.
(14) H. Maria, J. Dalmasso et C. Ythier (à paraître).

(Laboratoire de Chimie physique atomique et structurale, Faculté des Sciences, 28, avenue de Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude des diagrammes de phase des mélanges binaires : thiazole-cyclohexane, thiazole-tétrachlorure de carbone, thiazole-benzène.* Note (*) de MM. **Roger Meyer**, **Gilbert Bourrelly** et **Jacques Metzger**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'analyse thermique des courbes temps-température des systèmes : thiazole-cyclohexane, thiazole-tétrachlorure de carbone, thiazole-benzène, a été réalisée à l'aide d'un microcryomètre à thermistance. Le système thiazole-cyclohexane est caractérisé par une miscibilité partielle des phases liquides. Le mélange thiazole-tétrachlorure de carbone présente des combinaisons instables ayant des points de fusion non congruents.

Cette analyse a été réalisée dans le cadre d'une étude thermodynamique des mélanges binaires thiazole-solvant entreprise dans notre laboratoire. Elle avait pour but de mettre en évidence les limites de solubilité des solutés dans les phases liquides et solides, ainsi que les interactions éventuelles entre les différents constituants.

Appareillage. — Les diagrammes de phase sont établis par cryométrie à partir de l'analyse des courbes temps-températures (courbes de fusion

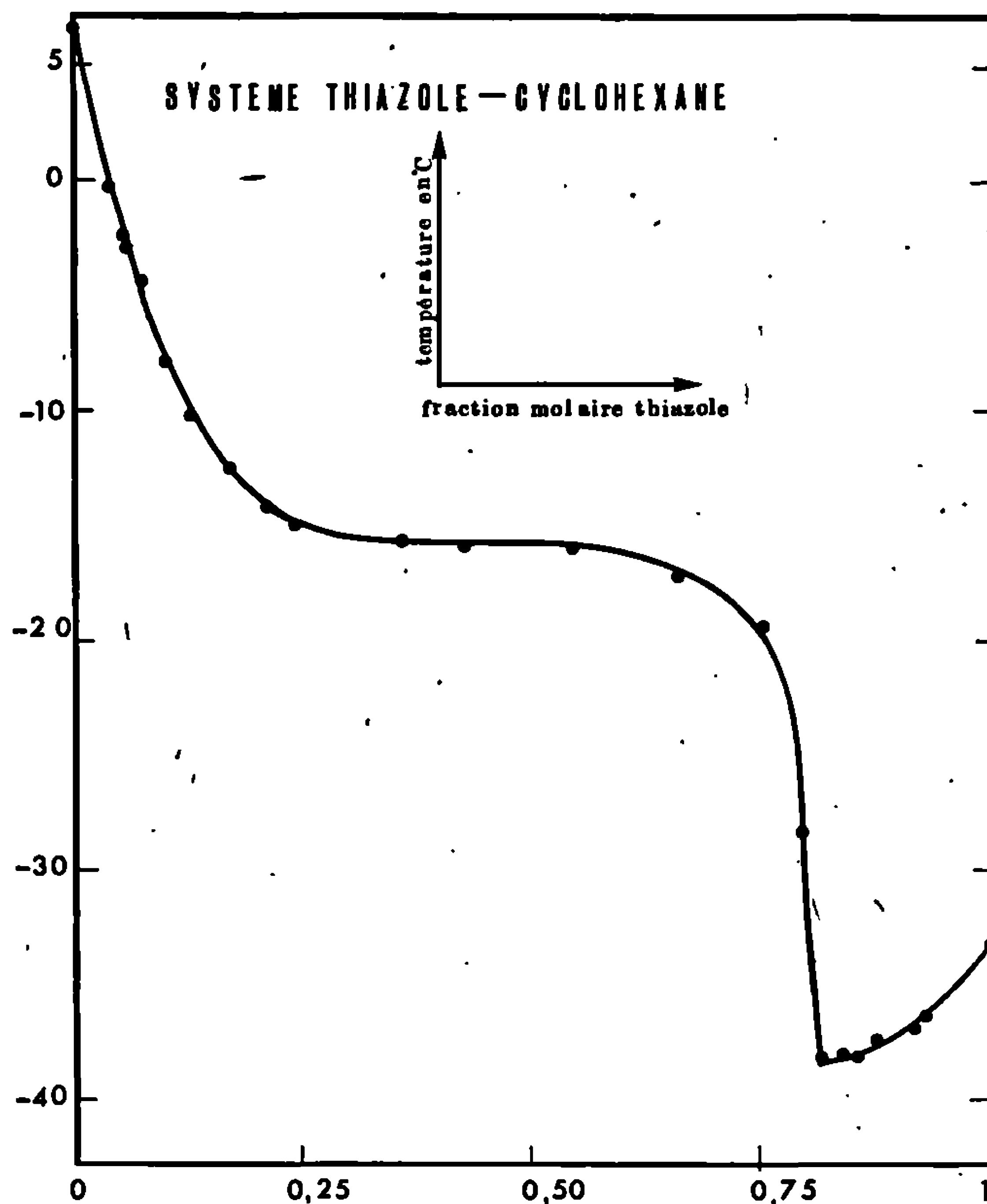


Fig. 1.

ou de cristallisation). Nous avons utilisé le microcryomètre décrit dans un article précédent ([1]), il offre l'avantage de pouvoir réaliser de nombreuses expériences avec seulement 0,2 à 0,3 ml de solution.

L'organe sensible est constitué par une thermistance que l'on étalonne régulièrement en la comparant [1] à une résistance de platine, la précision est de l'ordre de ± 0,1°C.

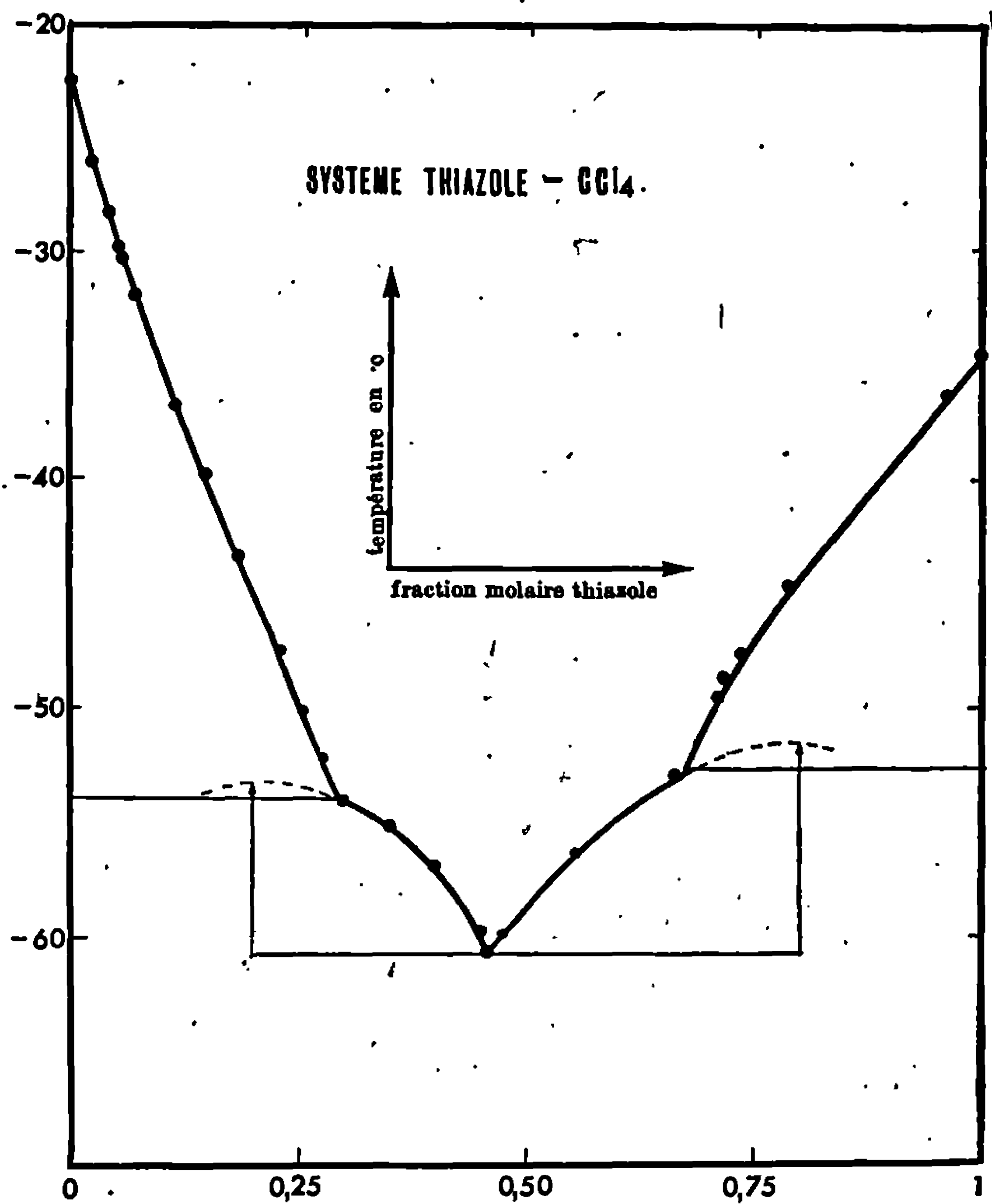


Fig. 2.

Résultats et discussion. — Les diagrammes de phases des trois mélanges binaires sont représentés dans les figures 1, 2 et 3. Les caractéristiques les plus importantes sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Système.	Thiazole C_6H_{12}.	Thiazole CCl_4.	Thiazole C_6H_6.
Eutectique (température en °C).....	—38,4	—60,8	—48,5
Composition en moles % de thiazole..	81,5	46	70
Point de fusion (incongruents en °C)..	–	—54	–
	–	—52,8	–

	Thiazole [2].	CCl_4.	C_6H_{12}.	C_6H_6.
Température de cristallisation des produits purs (T_f en °C)............	—33,57	—21,70	+6,55	+5,55

Le système thiazole-cyclohexane (*fig.* 1) présente une miscibilité partielle des phases liquides. La phase liquide subit une démixtion pour une fraction molaire de 0,3 en thiazole, le système devient univariant et la température d'équilibre entre les phases liquides et solide reste constante.

Une nouvelle adjonction de thiazole ne modifie pas la température d'équilibre, elle change seulement la composition des phases liquides. Lorsque la fraction molaire en base atteint approximativement 0,6, une

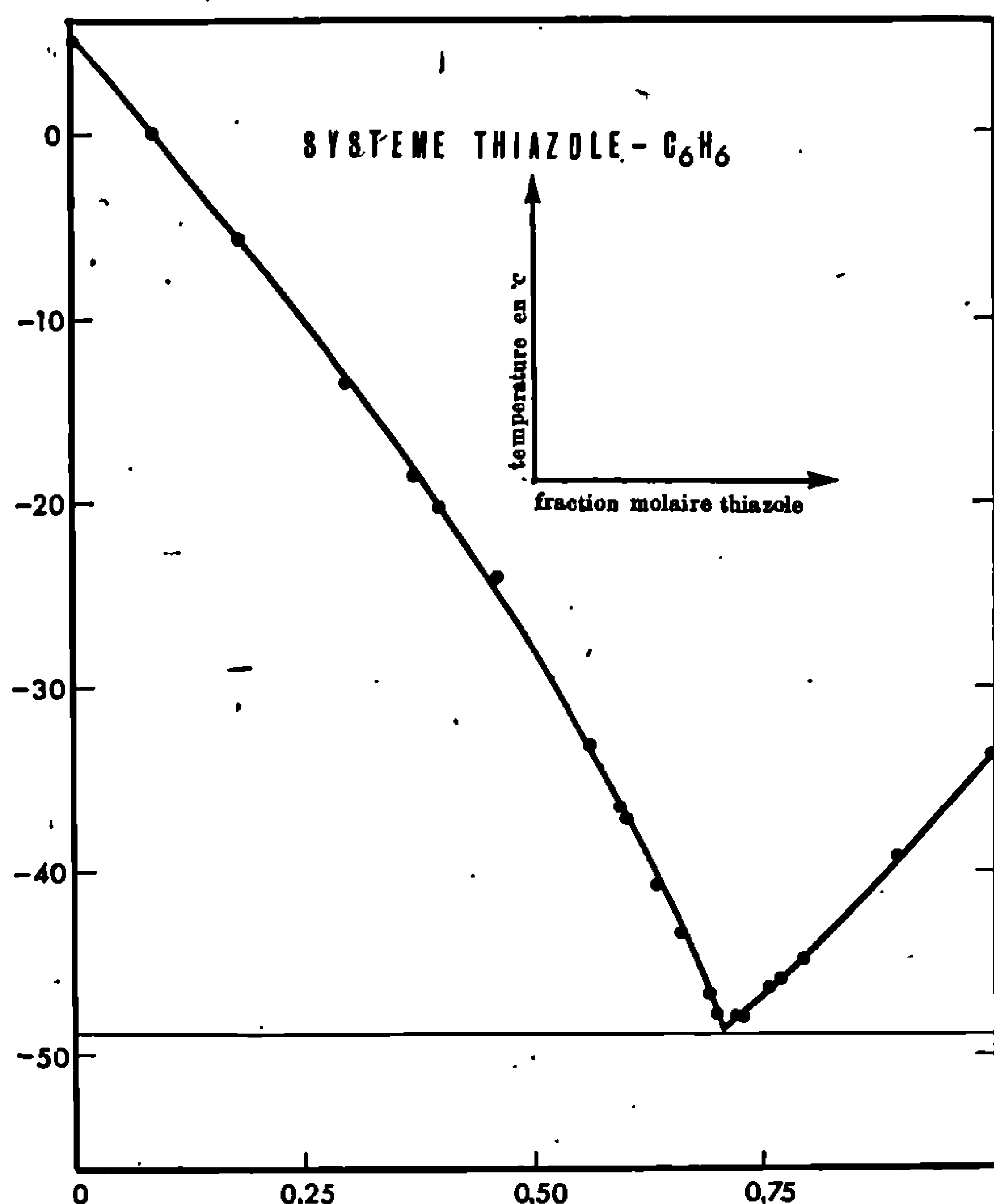


Fig. 3.

phase liquide disparaît, le système devient divariant et l'addition de thiazole abaisse à nouveau le point de fusion.

L'eutectique de ce système est nettement déporté du côté de l'hétérocycle; par suite, il est difficile pour de très faibles concentrations d'observer en cryométrie la halte eutectique ([3]). Dans le domaine de concentrations utilisé, nous n'avons pas constaté de solution solide.

Le système thiazole-tétrachlorure de carbone (*fig.* 2) présente deux combinaisons instables (les compositions approximatives en fraction molaire de thiazole sont respectivement égales à 0,2 et 0,8). Ces dernières se décomposent à une température inférieure à celle de leur point de fusion, on n'observe donc pas d'équilibre entre le solide et le liquide ayant la

même composition. Cette décomposition ou fusion partielle a lieu au-dessus de leur point de fusion incongruent qui représente un point triple, le système est univariant, cela se traduit par une halte thermique. On n'a pas constaté de phénomène de syncristallisation.

Le mélange thiazole-benzène (*fig.* 3) ne présente pas de combinaisons ou de solutions solides, c'est un système simple à eutectique.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) R. Meyer et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 66.
(2) R. Meyer et J. Metzger, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1334.
(3) Timmermans, *Les solutions concentrées*, Masson, Paris, 1936.

(Laboratoire de structure et réactivité en série hétérocyclique, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CATALYSE. — *Relations entre l'activité catalytique de silice-alumines amorphes et leur teneur en aluminium tétracoordonné dosé par résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de M. **Jacques Vedrine**, Mlle **Denise Barthomeuf**, Mme **Gisèle Dalmai**, MM. **Yves Trambouze**, **Boris Imelik** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

L'irradiation par les rayons γ de silices-alumines à différentes teneurs en alumine crée des centres paramagnétiques qu'une étude par résonance paramagnétique électronique a permis d'attribuer à de l'aluminium tétracoordonné. Les résultats obtenus confirment la structure hétérogène des catalyseurs et montrent que la phase active en catalyse est associée à la présence de ces atomes d'aluminium tétracoordonnés.

La résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) a permis d'observer des traces d'aluminium tétracoordonné dans des monocristaux de quartz irradiés avec les neutrons ([1]), dans des verres soumis à une irradiation X ou neutronique ([2]), dans des silices amorphes irradiées avec des rayons γ ([3]) et dans du quartz fondu soumis, soit aux neutrons, soit aux rayons γ ([4]). L'augmentation de la quantité de ces traces d'aluminium dans la silice modifie la couleur du solide irradié et exalte les réactions d'échange H_2-D_2, d'hydrogénation de l'éthylène [([5]), ([6])] ou d'adsorption irréversible de l'hydrogène ([3]).

Les silices-alumines amorphes utilisées en catalyse ont des teneurs de plusieurs pour-cent en aluminium. De nombreux auteurs [([3]), ([5]), ([7]), ([8])] supposent que certains atomes d'aluminium incorporés dans le réseau de la silice sont tétracoordonnés. Cette structure serait responsable des propriétés acides et catalytiques.

Nous exposons dans cette Note les résultats de l'étude de l'identification d'un signal R. P. E. obtenu avec une silice-alumine soumise au rayonnement γ à 77°K et de sa corrélation avec les propriétés catalytiques du solide.

L'extraction progressive de l'alumine ayant déjà permis une étude de certaines propriétés superficielles de la silice-alumine nous avons préparé, à partir de catalyseurs initiaux à 13 et 25 % d'alumine (K-13 et K-25), des solides de composition variable en dissolvant plus ou moins complètement l'alumine dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ([9]) ou benzéniques d'acétylacétone ([10]).

Les conditions d'irradiation par les rayons γ des solides préalablement chauffés à 200°C et celles d'obtention des spectres R. P. E. ont été décrites par ailleurs ([11]).

Le spectre R. P. E. d'une silice-alumine irradiée à 77°K est constitué d'un signal complexe appelé « signal central » (*fig.* 1) qu'encadrent les raies

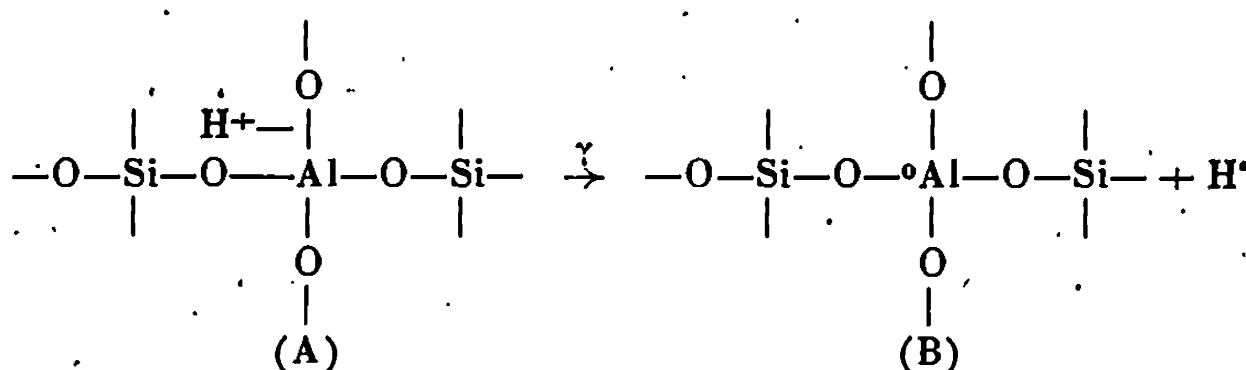
d'un doublet dû à l'hydrogène atomique piégé. L'étude de ces atomes d'hydrogène stabilisés et des différents centres paramagnétiques dont les signaux se superposent pour donner le signal central a été faite [(11), (12)]. Les défauts paramagnétiques sont liés les uns à la silice, d'autres à l'alumine et l'un d'eux à une combinaison de ces oxydes. Le signal correspondant à cette dernière espèce présente une structure hyperfine à six raies dont la séparation est de $8,3 \pm 0,2$ Gs ($g_{app} \simeq 2,0067 \pm 0,0005$) et la largeur de raie, prise entre les extrémums de la courbe dérivée, est de 5 Gs (*fig.* 1, courbe *e*). Lorsqu'on utilise, pour obtenir la résonance, une onde électromagnétique de fréquence 34 500 MHz au lieu de 9 460 MHz, on constate que les raies de la structure hyperfine sont fortement élargies, ce qui indique une anisotropie du facteur *g*.

Cette structure hyperfine est due à l'interaction de l'électron célibataire avec un noyau de spin $I = 5/2$. Parmi les éléments constitutifs du solide seul ^{27}Al a un tel spin nucléaire et peut conduire à la structure hyperfine observée.

L'étude en fonction de la dose d'irradiation (de 0 à 15 Mrd) montre que l'intensité de ce signal est maximale (palier de saturation) pour une dose faible de l'ordre de 3 Mrd. Un tel comportement a été interprété par Turkevich et coll. (13) comme une propriété caractéristique de défauts ou d'impuretés existant avant l'irradiation et simplement ionisés par le rayonnement.

La caractérisation plus précise du défaut paramagnétique étudié peut être faite si l'on considère tout d'abord que la valeur du facteur g_{app} est supérieure à celle de l'électron libre et que le signal se sature difficilement quand la puissance hyperfréquence est augmentée. Ces propriétés sont caractéristiques d'un signal correspondant à un trou d'électron. Des études d'adsorption d'oxygène ont, d'autre part, permis de conclure que ce site paramagnétique est superficiel.

Les hypothèses faites sur la structure du centre actif des silices-alumines conduisent au schéma classique (A). L'excès de charge sur l'atome d'aluminium est compensé par un proton ou un ion alcalin. Sous l'effet du rayonnement γ l'électron supplémentaire de l'aluminium peut être éjecté selon la réaction



électron; °, trou d'électron.

Dans le schéma (B) l'électron non apparié se partage entre les noyaux d'oxygène et d'aluminium et le signal R. P. E. correspondant doit être

un signal large présentant une structure à six raies. A partir des résultats obtenus pour le quartz ([1]) et de considérations théoriques faites sur un centre de structure analogue à celui représenté en (B), O'Brien ([14]) a montré que l'électron célibataire est localisé à 97 % sur l'oxygène et à 3 % sur l'orbitale 3 *s* de l'aluminium. Le signal que nous observons sur la silice-alumine irradiée n'est pas la superposition d'un signal large intense et d'un sextet faible, comme on peut le constater en comparant les courbes *c* et *d* de la figure 2 mais principalement un sextet. L'absence du signal large intense peut être expliquée si l'on admet que l'électron non apparié

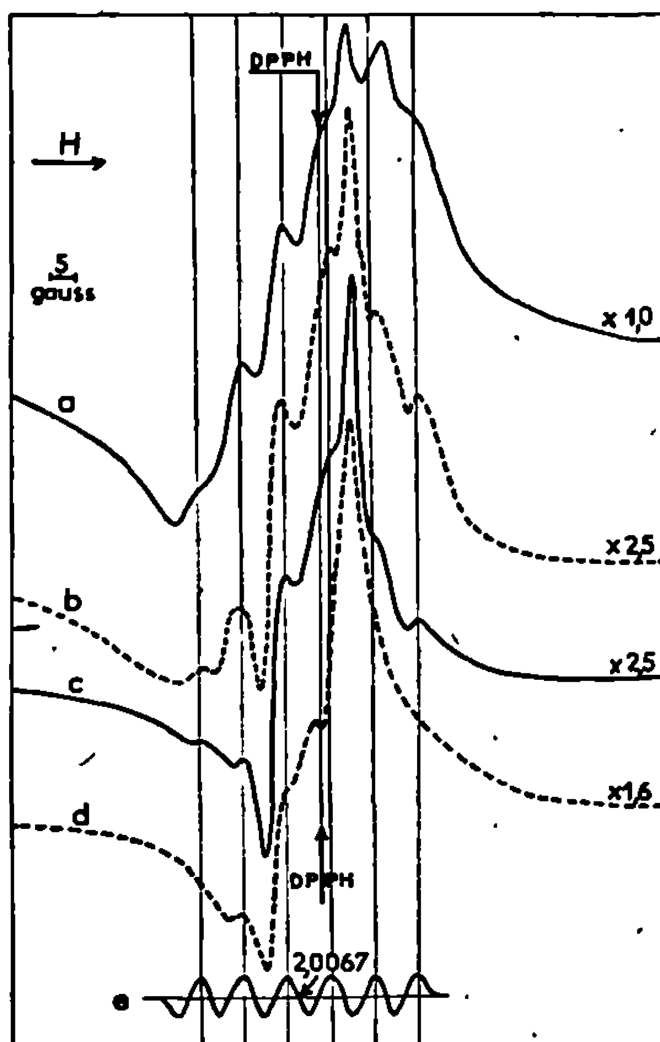


Fig. 1. — Évolution du signal central en fonction de la teneur en alumine restante (série K-13) d'un échantillon irradié par les rayons γ à 77°K.

Les spectres R. P. E. enregistrés à 82°K sont les dérivées des courbes d'absorption. Les facteurs multiplicatifs, situés sur le côté droit des courbes, correspondent aux sensibilités utilisées du spectromètre. Les teneurs en alumine sont : courbe *a* : 13 %; *b* : 2,1 %; *c* : 0,4 %; *d* : 0 %; *e* : sextet.

du modèle (B) est plus près de l'aluminium que de l'oxygène. De plus, dans notre cas, contrairement à ce qui a été signalé par ailleurs [([1]), ([3])], ce centre paramagnétique n'entraîne aucune coloration appréciable du solide et ne disparaît pas après une adsorption d'hydrogène. Le nombre de défauts correspondant au sextet est bien inférieur à celui obtenu pour la silice ([3]), ce qui peut expliquer qu'aucune coloration n'ait pu être décelée. Cependant, l'analogie de la séparation hyperfine et du facteur g_{app} de notre signal avec ceux de signaux obtenus dans le quartz ([1]), les verres ([2]) ou la silice ([3]) contenant des impuretés d'aluminium, nous incitent à attribuer le sextet considéré à un trou d'électron piégé principalement

sur l'atome d'aluminium tétracoordonné. L'électron non apparié est donc plus proche du noyau d'aluminium que de celui d'oxygène.

Lorsque l'alumine de la silice-alumine est progressivement éliminée, le signal central évolue vers celui d'une silice pure tandis que la structure hyperfine à six raies se distingue mieux du fait de la diminution de l'intensité du signal large dû à l'alumine (*fig.* 1, courbes *a* à *d*). La mesure quantitative de l'intensité du sextet est très difficile car le signal est masqué par d'autres signaux plus intenses. Toutefois, la sixième raie est la moins perturbée, ce qui permet d'étudier l'influence de la teneur en alumine en suivant l'évolution de cette raie. Le nombre de centres paramagnétiques correspondant, a été évalué pour les catalyseurs initiaux à une valeur de l'ordre de 10^{16} à 10^{17} par gramme.

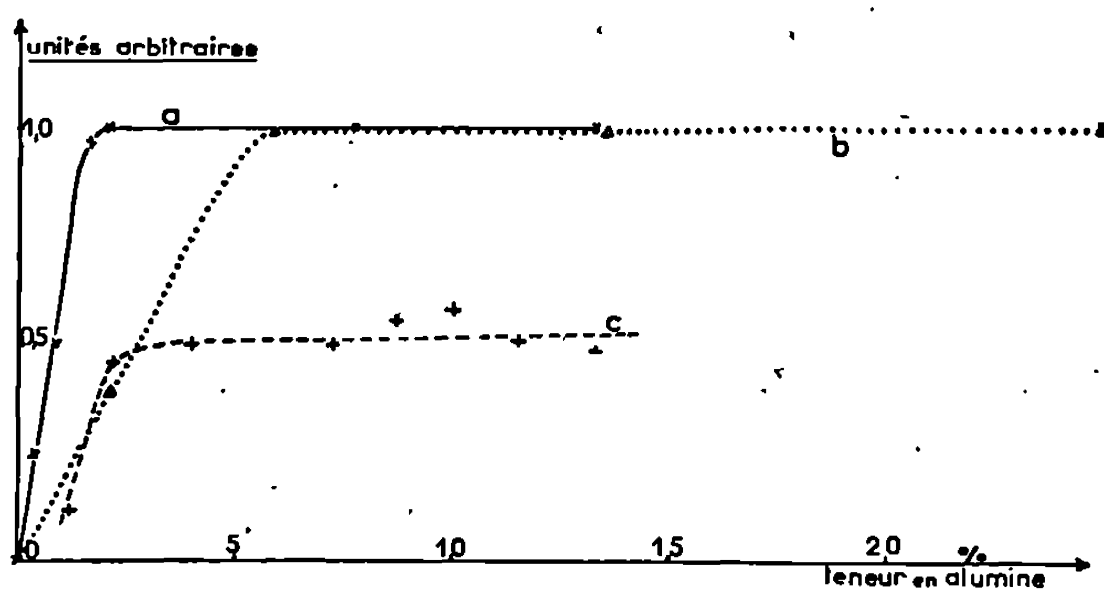


Fig. 2. — Variations en fonction de la teneur en alumine restante :
— de l'intensité du sextet pour les solides issus de K-13 (courbe *a*) et K-25 (courbe *b*);
— de l'activité catalytique dans le craquage du cumène des catalyseurs issus de K-13 (courbé *c*).

L'intensité du sextet n'est pas modifiée, à la précision des mesures près, jusqu'à des teneurs en alumine de l'ordre de 2,1 ou 6 % selon la série étudiée (K-13 ou K-25). C'est seulement en dessous de ces compositions que l'intensité du signal décroît régulièrement (*fig.* 2, courbes *a* ou *b*).

L'activité catalytique vis-à-vis de la réaction de craquage du cumène est reportée (*fig.* 2, courbe *c*) pour des solides obtenus à partir du catalyseur K-13. Cette activité est constante si les solides contiennent plus de 2 % d'alumine, puis décroît pour des teneurs inférieures. Cette évolution est donc analogue à celle de l'intensité du sextet. De même pour des solides issus de K-25, l'activité catalytique et l'intensité du sextet varient simultanément mais elles diminuent déjà à partir d'une composition en alumine de 6 % environ. D'autres réactions telles que l'isomérisation *cis-trans* ou squelettale des butènes, la déshydratation de l'isopropanol ou de l'éthanol donnent des courbes comparables. D'ailleurs, tout un ensemble de résultats [acidité, déshydratation ([16])] avait permis d'expliquer le maintien de l'activité catalytique, tant que les solides

contiennent plus d'une certaine quantité d'alumine, par l'existence d'une structure silico-aluminate responsable des propriétés catalytiques, faisant intervenir une faible proportion de l'alumine totale des catalyseurs et ne s'éliminant que par la dissolution des derniers pour-cent d'alumine ([10]). L'évolution de l'intensité du sextet étant analogue à celle de l'activité catalytique, on peut supposer que les atomes d'aluminium devenus paramagnétiques sous l'effet du rayonnement γ sont associés aux aluminium actifs en catalyse.

L'existence de ces centres paramagnétiques après l'irradiation n'implique pas nécessairement une activité catalytique des solides. Ainsi l'échange des protons des catalyseurs par des ions Na^+ annule les propriétés catalytiques mais conserve l'intensité du sextet dans le signal central des solides irradiés. De même, l'intensité du signal étudié est peu sensible au chauffage préalable des solides, alors que l'acidité et l'activité catalytique varient considérablement. L'aluminium actif en catalyse serait donc la forme acide associée à l'aluminium tétracoordonné [schéma (A)].

En conclusion, l'étude du spectre R. P. E. de silice-alumines soumises à une irradiation par les rayons γ a permis de détecter un signal que nous avons attribué à l'aluminium tétracoordonné. Le nombre d'atomes d'aluminium ainsi dosés n'est pas proportionnel à la teneur en alumine de l'échantillon mais varie comme l'activité catalytique. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle une partie seulement des atomes d'aluminium du solide participe à la phase active en catalyse.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) J. H. Griffiths, J. Owen et L M. Ward, *Nature*, 4401, 1954, p. 439.
(2) S. Lee et P. Bray, *J. phys. Chem. Glasses*, 3, 1962, p. 37.
(3) G. B. Pariisky, Yu. A. Mishchenko et V. B. Kazansky, *Kin. i Kat.*, 6, 1965, p. 625.
(4) P. Fröman, R. Petterson et T. Vänngard, *Arkiv. for Fys.*, 15, 1959, p. 559.
(5) H. W. Kohn et E. H. Taylor, *Actes IIe Cong. Int. Catalyse*, Paris, 1961, p. 1461.
(6) Yu. Mishchenko et G. Boreskov, *Kin. i Kat.*, 6, 1965, p. 842.
(7) C. Thomas, *Ind. Engng Chem.*, 41, 1949, p. 2564.
(8) Y. Trambouze, L. de Mourgues, M. Perrin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1023; *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 723.
(9) D. Barthomeuf, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3520.
(10) D. Barthomeuf, D. Ballivet, R. Devaux et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1495.
(11) J. Vedrine, G. Dalmai et B. Imelik, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(12) J. Vedrine, G. Dalmai, C. Naccache et B. Imelik, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(13) D. Stamires et J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 757.
(14) M. O'Brien, *Proc. Roy. Soc.*, A 231, 1955, p. 404.
(15) L. de Mourgues, D. Barthomeuf, F. Figueras, M. Perrin, Y. Trambouze et M. Prettre, *Proc. 4th Int. Cong. on Cat.*, Moscou, 1968 (à paraître).
(16) D. Barthomeuf et R. Devaux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 659. — B. Barthomeuf et D. Ballivet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 839.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.*, 39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône*.)

THERMOCHIMIE. — *Enthalpie de mélange des alliages liquides argent-gallium à 500°C.* Note (*) de MM. **Robert Béja** et **Marc Laffitte**, transmise par M. Albert Tian.

Les enthalpies de mélange liquide des alliages argent-gallium ont été déterminées à 500°C, pour les fractions molaires d'argent comprises entre 0 et 0,585. Les mélanges sont endothermiques pour $0 \leq N_{Ag} \leq 0,115$ et exothermiques pour $0,115 < N_{Ag} < 0,585$. L'enthalpie de dilution infinie de l'argent dans le gallium est de 4 000 ± 300 J.mole^{-1}.

Dans le cadre d'une étude sur la mesure directe des enthalpies de mélange d'alliages liquides, nous avons entrepris l'étude du système argent-gallium à 500°C. Dans ces conditions, l'argent est solide et le gallium ou l'indium liquide.

A cette température, nous n'avons pu étudier ce système que pour les fractions molaires d'argent comprises entre 0 et 0,585, correspondant à une phase liquide unique dans laquelle les mélanges se font facilement et complètement. Les essais que nous avons faits dans le domaine biphasé solide-liquide nous ont montré que, du fait de la faible vitesse de la diffusion à l'état solide, l'état d'équilibre n'était pas atteint. En effet, la phase solide, présente en fin de mélange, correspondait à de l'argent et non à la solution solide de gallium dans l'argent à laquelle on doit s'attendre d'après le diagramme d'équilibre du système [1].

Les mesures ont été faites à l'aide d'un calorimètre Tian-Calvet dont les piles thermoélectriques sont constituées par des couples platine-platine rhodié. La sensibilité de notre montage est de $4,52 \cdot 10^{-4}$ J.mm^{-1}.s^{-1} à 2 % près. La limite de 500°C, à laquelle nous avons travaillé, n'était imposée que par le montage expérimental en pyrex; un appareillage en silice nous permettrait de travailler à 700°C.

L'ensemble expérimental utilisé doit répondre à deux impératifs : l'un de reproductibilité cinétique des effets thermiques obtenus lors des mélanges et lors des étalonnages électriques, l'autre de reproductibilité géométrique de l'appareillage entre le début et la fin du mélange.

Lorsque le calorimètre est stabilisé à la température choisie, le montage expérimental permet de réaliser le mélange des deux métaux en brisant un crochet en pyrex auquel est suspendu un fil d'argent. Une résistance électrique, destinée aux étalonnages par effet Joule, bobinée sur un tube d'alumine, est laissée en permanence dans la canne laboratoire, autour du tube à essai dans lequel a lieu le mélange. Cette disposition permet d'effectuer des étalonnages, à tout moment, avant et après le mélange et dans les conditions exactes où celui-ci a été fait. Pour ces étalonnages, nous avons essayé de produire des effets thermiques tels que l'allure des thermogrammes obtenus se rapproche de celle des thermogrammes relatifs aux

mélanges. Pour répondre au deuxième impératif, l'ensemble tube à essai, résistance d'étalonnage et tige permettant le bris du crochet de suspension du fil d'argent est centré dans la canne à l'aide d'ergots. De cette façon, les contacts entre les différents éléments et par conséquent les fuites thermiques peuvent être reproduits identiquement avant et après le mélange. Dans ces conditions, nous avons constaté que le système de mesure, constitué d'un galvanomètre à miroir et d'un suiveur de spot, revenait au même état qu'avant la réaction.

Dans le but de tester notre appareillage, nous avons procédé à l'étude préliminaire du système argent-indium, déjà étudié par Kleppa ([2]) à 450°C par calorimétrie de dissolution dans l'étain liquide et par Nozaki ([3]) à 827°C par mesure de forces électromotrices de piles liquides. Kleppa donne les résultats relatifs à la réaction



$$x\,\mathrm{Ag}_{(\mathrm{sol})} + (1 - x)\,\mathrm{In}_{(\mathrm{liq})} = \mathrm{Ag}_x\mathrm{In}_{1-x\,(\mathrm{liq})}.$$

Nous avons exprimé nos résultats pour la même réaction dans le tableau I.

TABLEAU I.

N_{Ag}.	Kleppa (J.mole⁻¹).	Nos résultats (J.mole⁻¹).
0,046	—	241
0,055	348	—
0,0925	—	510
0,100	590	—
0,108	—	528
0,132	740	—
0,152	—	695
0,183	888	—
0,218	—	865
0,2385	—	997
0,239	1028	—
0,324	—	1066
0,3278	1032	—
0,372	—	1082

Les courbes ont été tracées en prenant les métaux liquides comme état de référence, comme le fait Hultgren ([4]), c'est-à-dire pour la réaction

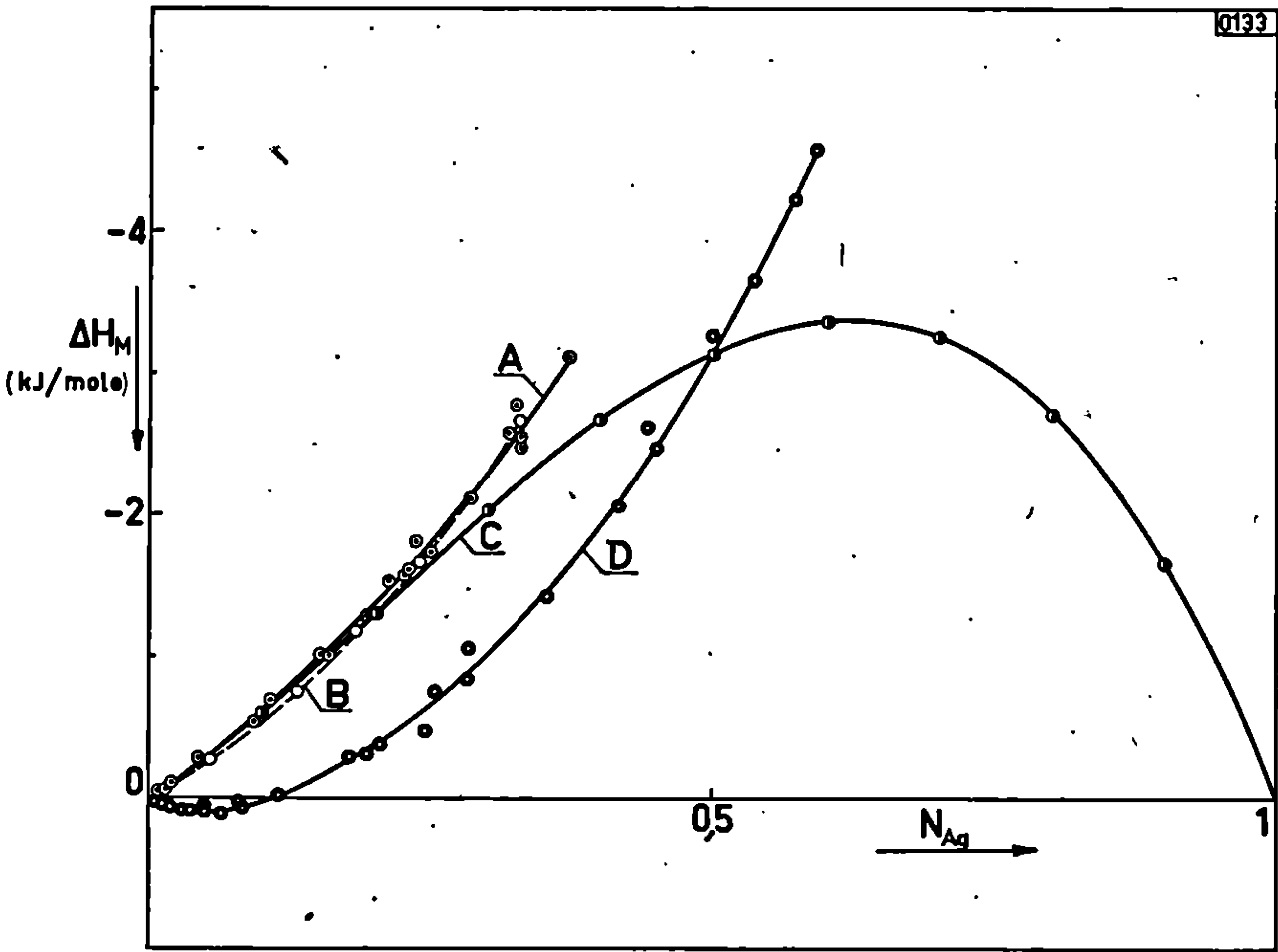


$$x\,\mathrm{Ag}_{(\mathrm{liq})} + (1 - x)\,\mathrm{Ga}_{(\mathrm{liq})} = \mathrm{Ag}_x\mathrm{Ga}_{1-x\,(\mathrm{liq})}$$

en utilisant pour enthalpie de fusion de l'argent la valeur de 11240 J.mole^{-1} [([5]), ([6])] qui est celle utilisée par Kleppa ([7]), bien que cette valeur ne soit pas admise par tous les auteurs.

Les résultats correspondant au binaire argent-gallium sont représentés par la courbe D de la figure. On remarquera que, pour une fraction molaire d'argent comprise entre 0 et 0,115 environ, nous trouvons des enthalpies de mélange positives et petites en valeur absolue. Au-delà de 0,115, les enthalpies trouvées deviennent comparables à celles du binaire précédent.

Nous avons dû, en raison de l'apparition de la phase solide, arrêter cette courbe avant son maximum. Une étude effectuée à une température supérieure nous permettra de l'atteindre et de suivre l'évolution de la région correspondant à des enthalpies positives.



Courbe A : Système argent-indium, Kleppa (2) à 450°C.
» B : » argent-indium : nos résultats à 500°C.
» C : » argent-indium, Nozaki (3) à 278°C.
» D : » argent-gallium : nos résultats à 500°C.

L'étude de la pente à l'origine de la courbe D nous permet d'estimer l'enthalpie de dilution infinie de l'argent dans le gallium à 4 200 J.mole^{-1}; la précision de cette estimation est celle que l'on peut espérer des méthodes graphiques.

Nous avons essayé également de mesurer directement cette grandeur, ou tout au moins de nous en rapprocher expérimentalement, pour des

TABLEAU II.

Enthalpies de mélange pour le système argent-gallium.
(État liquide pris comme référence.)

N_{Ag}	0,0076	0,0094	0,0095	0,0152	0,0169	0,0169	0,0192	0,0199
ΔH_m (J.mole^{-1})	35,5	36	35,5	62	50	50,5	59	65,5
N_{Ag}	0,0267	0,0272	0,0363	0,050	0,0628	0,0803	0,0992	0,1147
ΔH_m (J.mole^{-1})	92	77	93	90	114	75	16	—4,5
N_{Ag}	0,1769	0,1937	0,2048	0,2460	0,2533	0,2827	0,3519	0,4146
ΔH_m (J.mole^{-1})	—284	—303	—366	—465	—744	—809	—1397	—2041
N_{Ag}	0,4410	0,4484	0,4967	0,5334	0,5702	0,5870		
ΔH_m (J.mole^{-1})	—2594	—2458	—3242	—3645	—4213	—4362		

valeurs de la fraction molaire d'argent comprises entre 0,036 et 0,0085 et en extrapolant pour $N_{Ag} = 0$: nous avons obtenu la valeur de $4\,000 \pm 300$ J.mole^{-1}.

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) M. HANSEN, *Constitution of binary alloys*, New York, Mc Graw Hill Book Co, 1958, p. 22.

(2) O. J. KLEPPA, *J. Phys. Chem.*, 60, 1960, p. 846.

(3) T. NOZAKI, M. SHIMOJI et K. KIWA, *Trans. Jap. Inst. Metals*, 7, 1966, p. 52.

(4) R. R. HULTGREN, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, J. Wiley and Sons, New York, London, 1963.

(5) O. KUBASCHEWSKI et E. L. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1958, 4e édition.

(6) Note : Nous exprimons nos résultats par mole, cette dernière étant définie conformément à la recommandation de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée (septembre 1967).

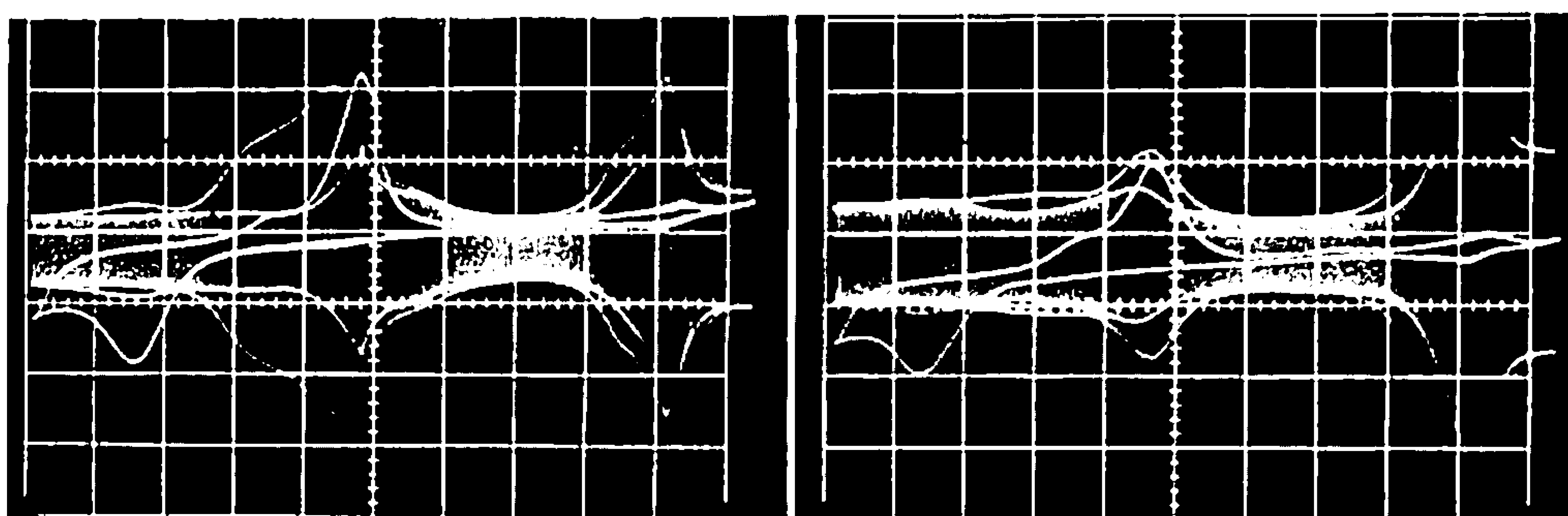
(7) O. J. KLEPPA, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 255-259.

(Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C. N. R. S., 26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'adsorption de la pyridine sur des électrodes d'or monocristallines d'orientations* {111} *et* {110}. Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin** et M. **Georges Valette**, présentée par M. Georges Champetier.

Par la méthode d'étude simultanée des courbes intensité-potentiel et capacité différentielle-potentiel, l'adsorption de la pyridine sur des électrodes d'or monocristallines est observée. Les courbes capacité différentielle-potentiel des électrodes d'orientations { 111 } et { 110 } au contact de solutions de sulfate de potassium 0,2 M contenant différentes teneurs en pyridine sont données.

Si le phénomène d'adsorption de molécules de pyridine a déjà été étudié sur des électrodes de mercure [(1), (2)] et sur des électrodes sphériques d'or (3), il n'a pas encore été étudié sur des électrodes d'or planes monocristallines d'orientations déterminées. Nous étudierons donc le comportement de ces électrodes dans des solutions de sulfate de potassium 0,2 M contenant de la pyridine, tenant compte de ce qu'elles ont déjà été étudiées en sulfate de potassium neutre [(4), (5)].



(*a*) (111); (*b*) (110).

Fig. 1.

Vitesse de balayage : 40 mV.s⁻¹; fréquence : 130 Hz.
Axe X : 0,2 V/carreau, extrémité droite du domaine de potentiel balayé — 0,88 V (e. c. s.).
Axe Y : courant de réduction porté suivant le sens positif.

La préparation des électrodes et des solutions (4) et la méthode d'enregistrement des courbes capacité différentielle-potentiel C(V) (6) ont été décrites précédemment. Les courbes C(V) ont été relevées dans des solutions agitées et désaérées après plusieurs dizaines de cycles lorsque la courbe C(V) atteint son tracé définitif.

Les monocristaux étant faits à partir de barreaux cylindriques, la surface de l'électrode a été assimilée à une ellipse et l'aire calculée à partir de l'angle « plan cristallin-génératrice » et du diamètre du cylindre.

Comme précédemment le domaine de potentiel balayé est de — 0,88 à +1,2 V (e. c. s.); comme il a déjà été remarqué ([3]) dans la plus grande partie de ce domaine de potentiel on observe la capacité différentielle, sauf toutefois dans certaines zones de potentiel où les réactions d'adsorption et de désorption interviennent.

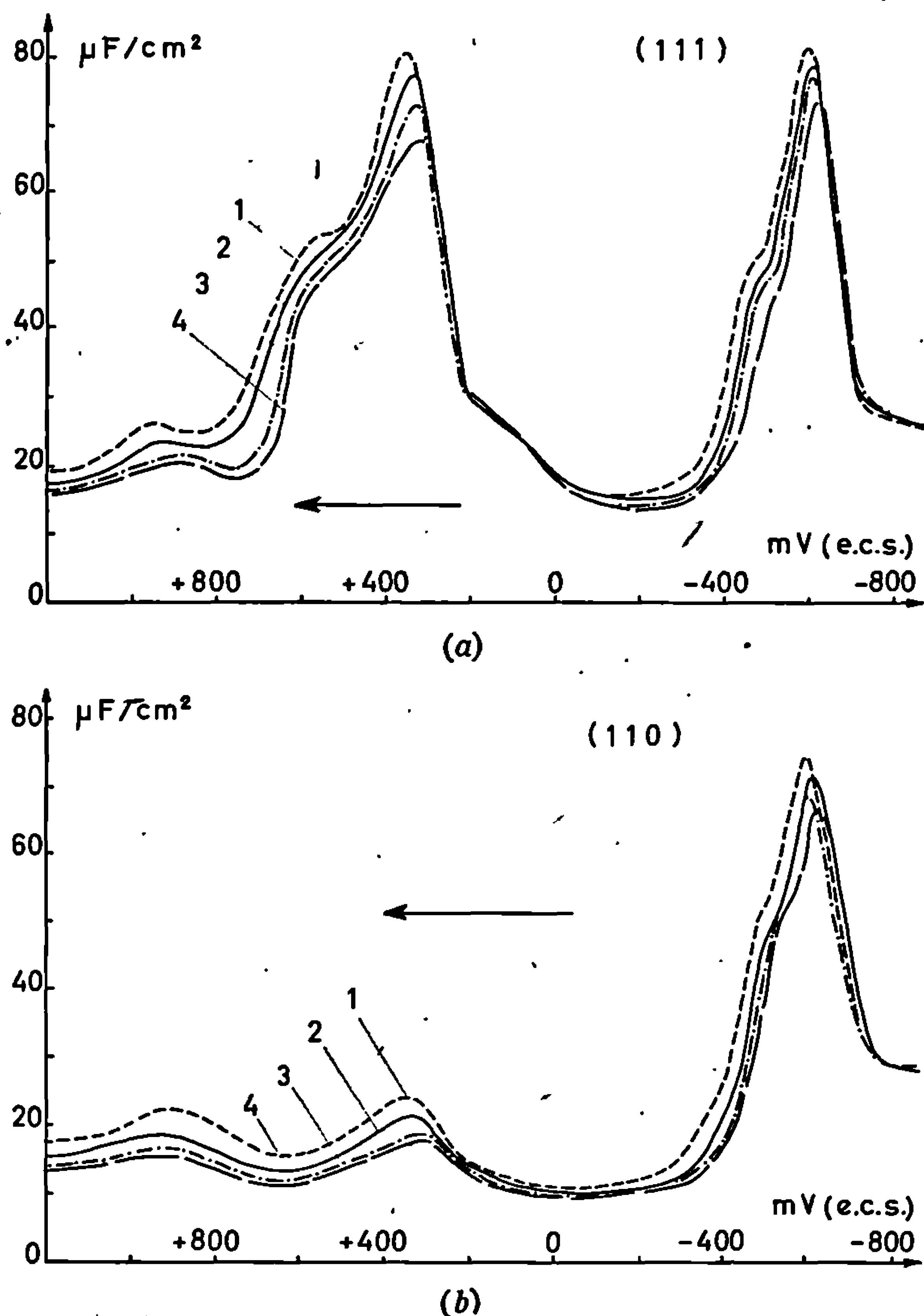
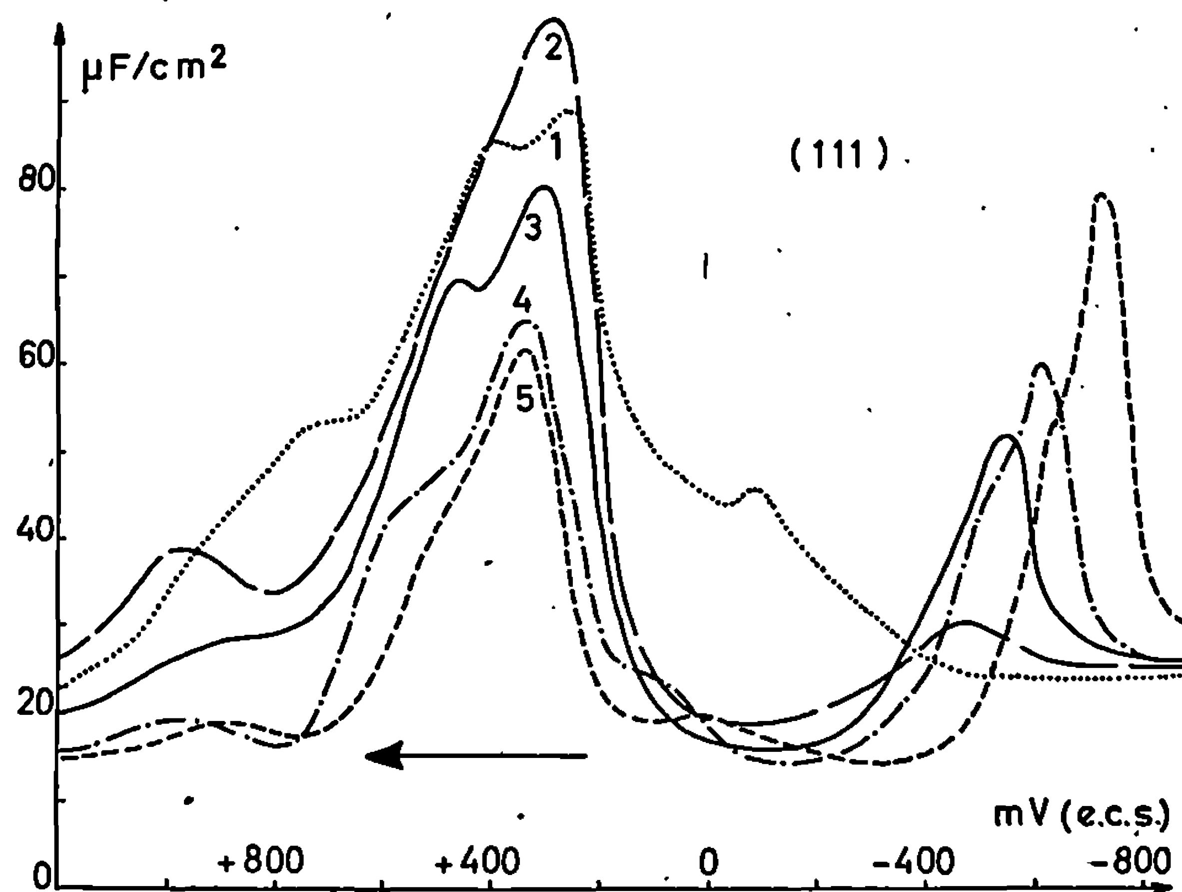


Fig. 2. — Influence de la vitesse de balayage sur la courbe C(V).
(*a*) (111); (*b*) (110); fréquence : 130 Hz; solution : K_2SO_4, 0,2 M; C_5H_5N, $6,1.10^{-3}$ M.
1 : 165 mV.s^{-1}; 2 : 83 mV.s^{-1}; 3 : 40 mV.s^{-1}; 4 : 25 mV.s^{-1}.

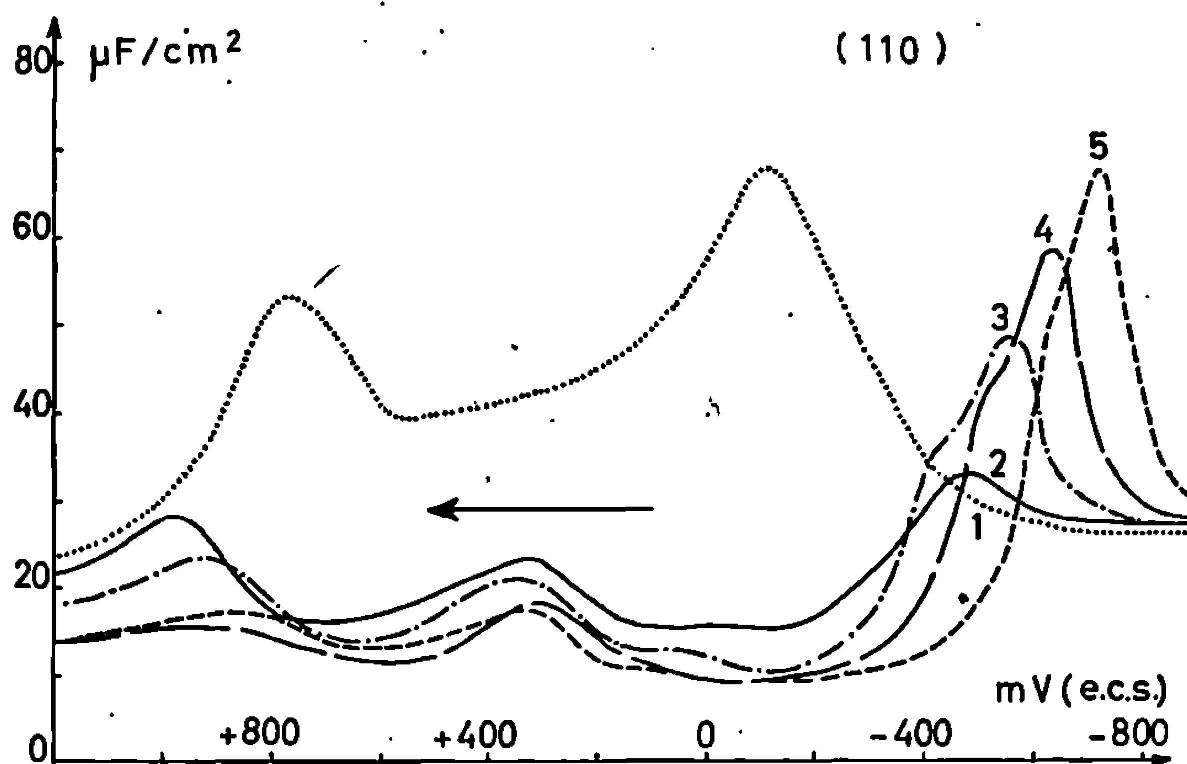
La figure 1 donne les oscillogrammes des enregistrements simultanés des courbes C(V) et intensité-potentiel I(V) pour les plans (111) en (*a*) et (110) en (*b*), ceci pour les deux sens de balayage au cours d'un balayage permanent du domaine de polarisation et pour des solutions 0,2 M de sulfate de potassium additionné de $6,1.10^{-3}$ M de pyridine. On observe dans le domaine cathodique (pour les deux sens de balayage) un pic dissymétrique (dissymétrie due à l'existence d'un second pic de beaucoup plus faible amplitude) qui ne correspond à aucune réaction faradique

décelable sur la courbe I(V) ; le faible courant observé provient de la brusque variation de la capacité dans cette zone de potentiel ([3]).

Dans le domaine anodique on observe sur la courbe C(V), lors du balayage cathodique un pic qui est associé à la réduction des oxydes superficiels comme le montre la courbe I(V), et lors du balayage anodique



(*a*)



(*b*)

Fig. 3. — Influence de la concentration en pyridine sur les courbes C(V). 1 : $c = 0$; 2 : $c = 1{,}23.10^{-4}$ M ; 3 : $c = 1{,}23.10^{-3}$ M ; 4 : $c = 6{,}15.10^{-3}$ M ; 5 : $c = 6{,}15.10^{-3}$ M. Concentration en K_2SO_4, 0,2 M ; fréquence : 380 Hz.

un pic [très important pour (111), bien moins important pour (110) et au même potentiel] qui ne correspond à aucune réaction observable sur la courbe I(V). La formation d'oxyde, très visible sur la courbe I(V), n'influence que très légèrement la courbe C(V).

Les courbes C(V) sont relevées à l'équilibre d'adsorption ; en effet, les courbes données sur les figures 2 *a* et 2 *b* pour les plans (111) et (110) sont, en première approximation, indépendantes de la vitesse de balayage.

Les variations de potentiel des pics sont de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure, les hauteurs des pics diminuent légèrement quand la vitesse de balayage diminue, mais l'aspect général du phénomène reste le même.

Sur les figures 3 *a* pour (111) et 3 *b* pour (110) on donne les courbes C(V) pour différentes concentrations de pyridine pour une fréquence de 380 Hz. A l'extrémité anodique, avant la formation d'oxyde, les valeurs observées pour la capacité en présence de pyridine sont inférieures à celles observées sans pyridine, celle-ci est donc alors toujours adsorbée. Les pics anodiques ont des potentiels qui ne varient pas en première approximation avec la concentration en pyridine et dont les hauteurs varient en sens inverse de la concentration en pyridine, d'autre part avant et après ces pics, la capacité a des valeurs faibles, ils ne peuvent donc, en aucun cas, être interprétés comme des pics de désorption.

Les pics cathodiques varient en potentiel et en hauteur avec la concentration en pyridine, de la même façon que les pics cathodiques d'adsorption observés dans le cas du mercure; nous pouvons donc les interpréter comme des pics d'adsorption de la pyridine sur les faces (111) et (110) de l'or monocristallin. A l'extrémité cathodique du domaine de potentiel toutes les courbes tendent à rejoindre la courbe obtenue dans une solution ne contenant pas de pyridine, celle-ci est donc alors complètement désorbée.

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) L. D. KLYUKINA et B. B. DAMASKIN, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, n° 6, 1963, p. 1022.

(2) B. B. DAMASKIN, A. A. SURVILA, S. YA. VASINA et A. I. FEDOROVA, *Elektrokhim.*, 3, n° 7, 1967, p. 825.

(3) M. PETIT, NOUYEN VAN HUONG et J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 300.

(4) J. CLAVILIER, A. HAMELIN et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.

(5) A. HAMELIN, J. CLAVILIER et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 435.

(6) J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2647.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

PHYSICOCHIMIE DES SOLIDES. — *A propos de la Note « L'oxydation du graphite étudiée par la diffraction des électrons lents » de Gérard David, Jacqueline Escard et Stanislas Goldsztaub* (*Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1406), par M. **Jean-Jacques Trillat**, Membre de l'Académie (*).

Parmi les Auteurs ayant étudié par microscopie électronique l'oxydation du graphite, il convient d'ajouter les références suivantes qui auraient dû figurer :

Sur le développement morphologique de l'oxydation par l'air et l'anhydride carbonique, du graphite pyrolitique. Note de François-Michel Lang, Pierre Magnier, Claude Sella et Jean-Jacques Trillat (*Comptes rendus*, 254, séance du 13 juin 1963, p. 4114).

Études sur l'oxydation du graphite pyrolytique, par Jean-Jacques Trillat, Claude Sella et Mme M. Miloche (*Fifth Intern. Congress for Electron Microscopy*, Philadelphie, 1er juillet 1962).

Étude par microscopie électronique de l'oxydation de lames minces de graphite pyrolytique. Note de Claude Sella, Mme M. Miloche et Jean-Jacques Trillat (*Comptes rendus*, 255, séance du 2 juillet 1962, p. 10).

(*) Séance du 17 juin 1968.

(8, *rue Jeanne-d'Arc, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines*).

MÉTALLURGIE. — *Solubilité et coefficient de diffusion du carbone dans le cobalt.* Note (*) de M. HENRI LAFITAU, présentée par M. Jacques Pomey.

L'analyse thermogravimétrique est appliquée à la détermination de la solubilité et du coefficient de diffusion du carbone dans le cobalt entre 950 et 1050°C.

Dans le présent travail nous avons généralisé au cobalt les résultats obtenus dans l'étude du système Ni-C-H_2-CH_4 [(1); (2)], en ce qui concerne la détermination du diagramme d'équilibre cobalt-graphite et des coefficients de diffusion du carbone dans le cobalt, le carbone étant fourni par des atmosphères hydrogène-méthane.

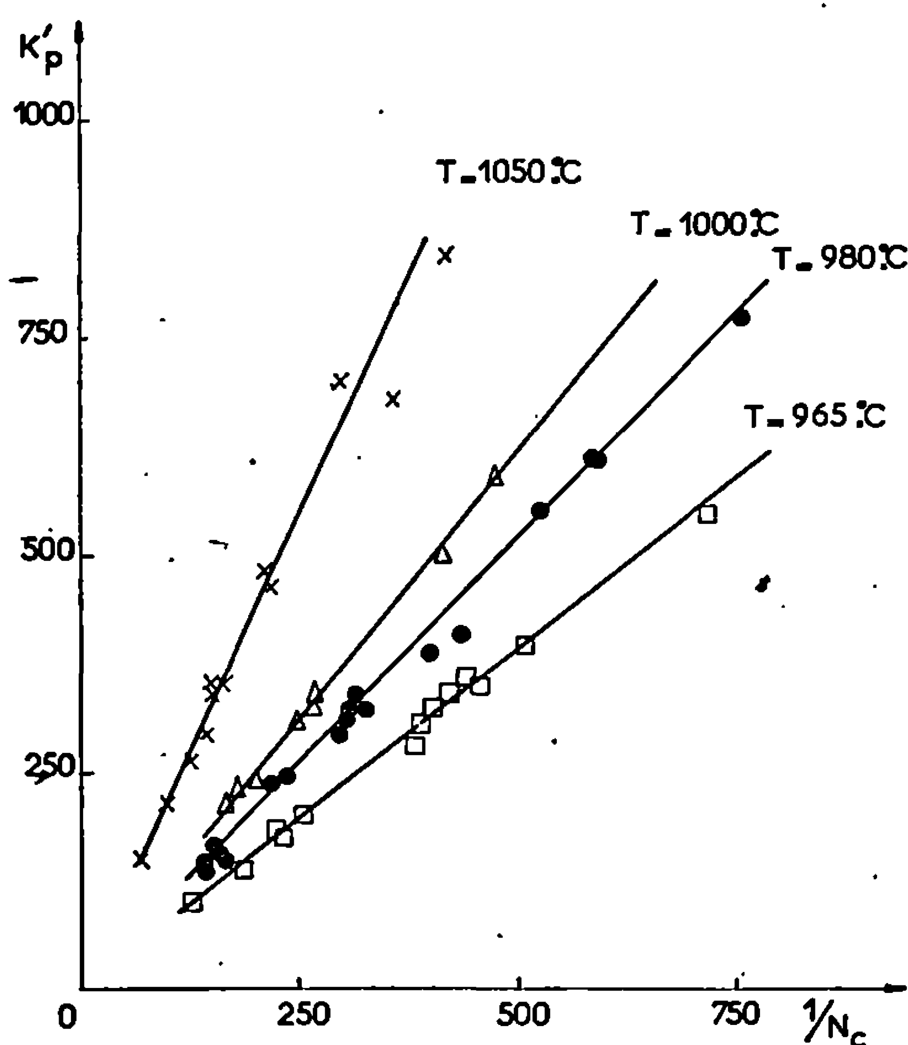


Fig. 1.

Il a été montré (1) qu'il était possible de relier la constante d'équilibre $K_p = P^2_{H_2}/P_{CH_4}$ de la réaction de dissociation du méthane au paramètre $K'_p = P'^2_{H_2}/P'_{CH_4}$ afférent à la phase gazeuse dans les conditions expérimentales où le carbone se dissout dans le métal :

$$\frac{K_p}{K'_p} = \frac{N_c}{N_s},$$

où N_c et N_s sont respectivement les fractions molaires en carbone dissous dans un certain équilibre et à saturation.

Connaissant K_p, cette expression permet d'évaluer la composition N_s de la solution solide saturée sans avoir recours à sa préparation, à partir d'un seul couple de valeurs (K'_p, N_c). Toutefois, cette expression n'est valable que dans le cas où les solutions solides envisagées sont des solutions idéales. L'intérêt de cette méthode est d'opérer dans un milieu solide constitué d'une seule phase (la solution solide), ce qui élimine la formation de phase métastable (en l'occurrence le carbone amorphe) conduisant à des évaluations erronées de la solubilité.

Comme dans le cas du nickel, le comportement idéal (*fig.* 1) des solutions solides (Co-C) nous a permis d'appliquer la relation précédente au système étudié. Pour des raisons d'ordre expérimental nous nous sommes limité

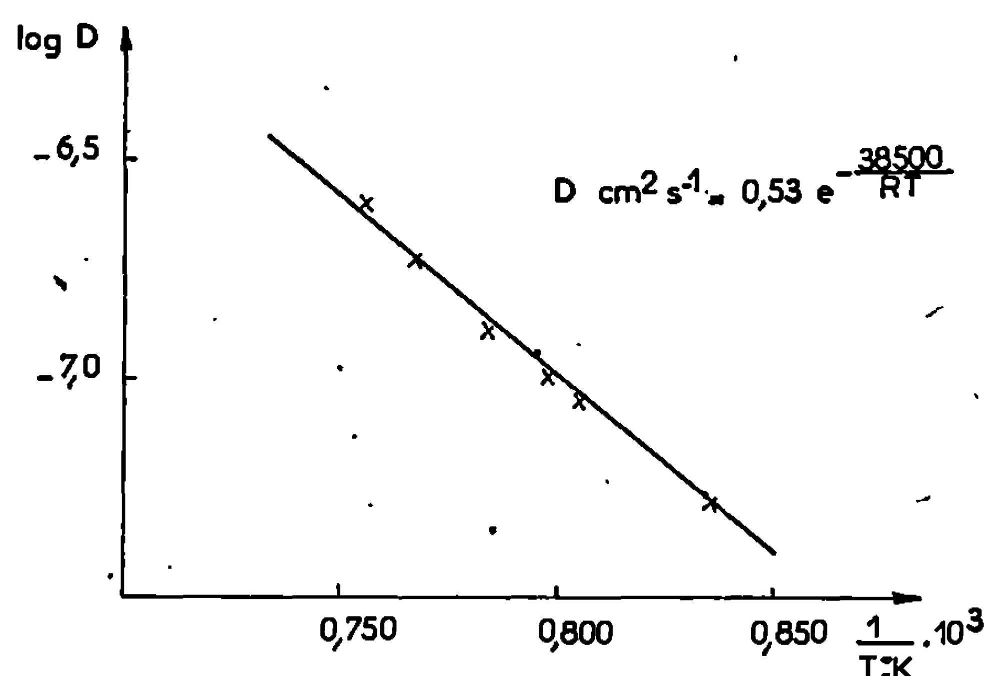


Fig. 2.

au domaine de température 950-1050°C. Nos déterminations consignées dans le tableau ci-dessous, se trouvent en bon accord avec les valeurs proposées par W. Koster et E. Schmid [3] d'une part et K. K. Rao et M. E. Nicholson d'autre part. Ainsi à 1000°C ces auteurs évaluent la solubilité limite du carbone dans le cobalt à 12.10^{-3} en fraction molaire.

T (°C)	965	980	1000	1050
$N_s \times 10^3$	9,5	11,3	11,8	15,1

Par ailleurs, lorsque la cinétique des échanges de matière dans un système gaz-solide peut être établie indépendamment de tout autre processus par la diffusion d'un élément en phase solide, l'étude thermogravimétrique des réactions directes et inverses constitue un procédé de mesure rapide et précis du coefficient de diffusion de cet élément [2]. Cette méthode appliquée à la mesure du coefficient de diffusion du carbone dans le cobalt aboutit à des résultats (*fig.* 2) qui recoupent de façon satisfaisante les données les plus récentes fournies par la littérature [5] et obtenues au moyen de méthodes classiques longues et laborieuses. L'accord est également

satisfaisant (à 10 % près) avec les données proposées par Schenk, Frohberg, Jaspert (6) qui, de façon indépendante, ont opéré selon une technique identique à celle que nous avons utilisée.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) H. Lafitau, P. Gendrel et L. Jacqué, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5524.
(2) H. Lafitau, P. Gendrel et L. Jacqué, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1033.
(3) W. Koster et E. Schmid, *Z. Metallkde*, 29, 1937, p. 232-233.
(4) K. K. Rao et M. E. Nicholson, *Trans. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 1029.
(5) R. P. Smith, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 476.
(6) H. Schenk, M. Frohberg et E. Jaspert, *Arch. Eisenhuettenw.*, 36, 1965, p. 107.

(*Laboratoire de Chimie, École Polytechnique,*
17, *rue Descartes, Paris,* 5e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par diffusion de la lumière de la transition hélice-chaîne du poly-*L-*glutamate de benzyle dans quelques mélanges de solvants.* Note (*) de Mme ÈVE MARCHAL et M. CLAUDE STRAZIELLE, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que la masse moléculaire apparente déterminée en fonction de la température dans quelques mélanges de solvants où le poly-L-glutamate de benzyle passe de la forme chaîne à la forme hélice présente une brusque variation qui rend compte des changements de l'adsorption préférentielle de l'un des solvants. Parallèlement le rayon de giration passe par un minimum indiquant une conformation intermédiaire plus compacte que la chaîne ou l'hélice.

Il est bien connu que le poly-L-glutamate de benzyle (PLGB) peut adopter une conformation de chaîne statistique ou une structure hélicoïdale suivant le solvant. Dans certains mélanges de solvants, le changement de conformation s'effectue sous l'influence de divers facteurs comme la composition du mélange ou la température à composition constante [1]. Cette transition a été étudiée plus particulièrement par des mesures de dispersion optique rotatoire. Nous montrons ici les informations que peuvent apporter les mesures de diffusion de la lumière réalisées au cours de la transition pour quelques échantillons de PLGB en solution dans des mélanges de solvants.

1. VARIATION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE APPARENTE. — On sait [2] que dans le cas des mélanges de solvants, l'intensité diffusée peut être perturbée par l'adsorption préférentielle de l'un des solvants par le polymère; de ce fait, la masse moléculaire que l'on mesure est une masse apparente M_w^* que l'on peut relier à la masse réelle par la relation simple

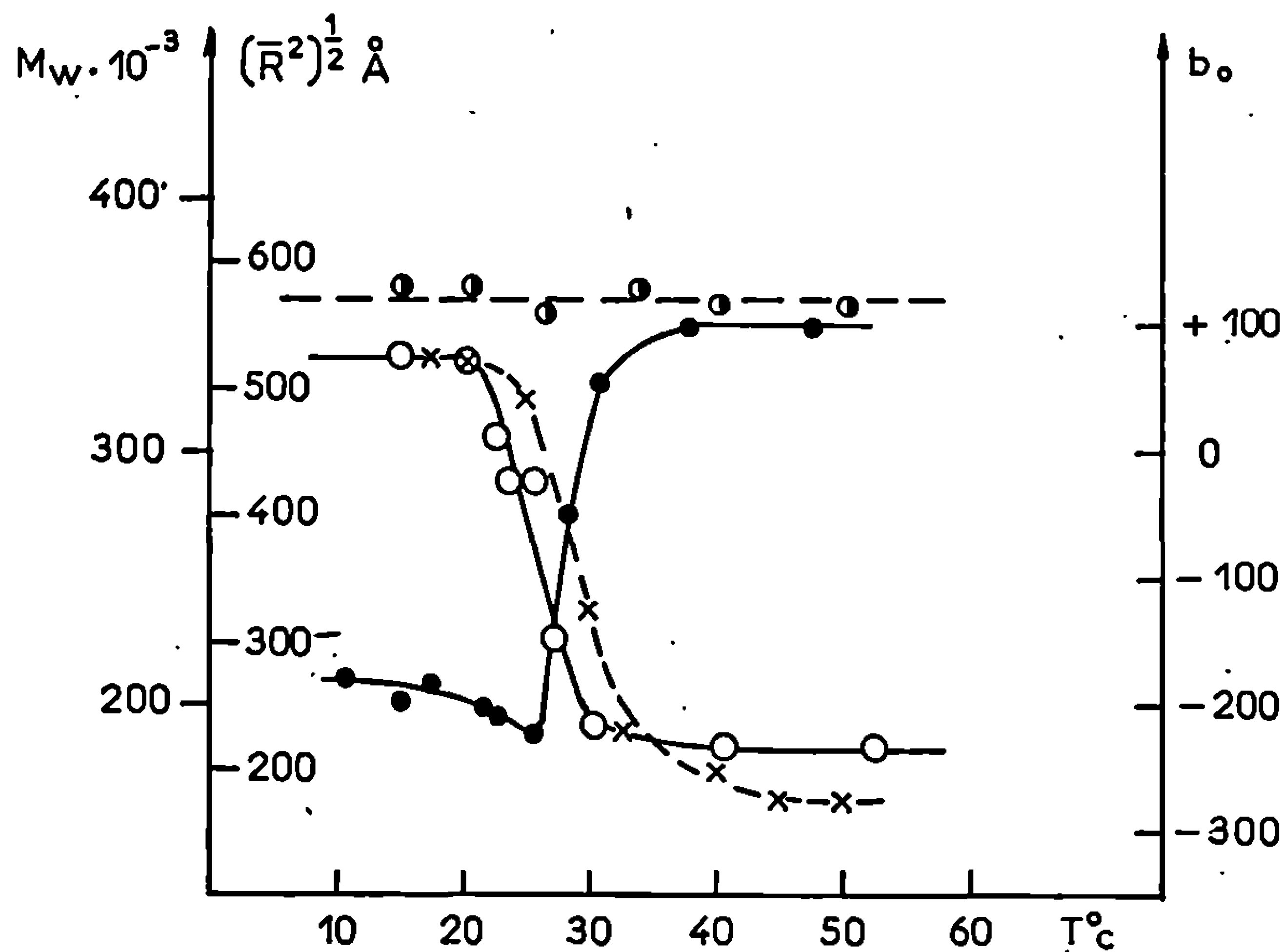
$$M_w^* = M_w \left\{ 1 + \frac{x_1}{M_w} \overline{V}_1^0 \frac{\dfrac{dn_0}{du_1}}{\dfrac{dn}{dc}} \right\}^2,$$

où x_1 est le nombre de molécules du solvant 1 de volume molaire $\overline{V}_1^0$ adsorbées sélectivement par une molécule de polymère, dn_0/du_1 représente la variation de l'indice de réfraction du solvant binaire en fonction de la fraction en volume u_1 du solvant 1 et dn/dc est l'incrément d'indice de la solution à composition du mélange constante.

Tous les couples de solvants que nous avons étudiés comportent l'acide dichloracétique (ADC) qui est un solvant de la forme chaîne et auquel nous attribuerons l'indice 1; le second solvant est, soit un précipitant

comme l'heptane, le cyclohexane ou le cyclohexanol, soit un solvant de la forme hélice comme le 1.2-dichloréthane (DCE) ou le chloroforme.

Par dispersion optique rotatoire, nous avons déterminé la composition des mélanges de solvants telle que la transition ait lieu entre 20 et 35° et nous avons tracé les courbes représentant les variations du paramètre b_0 de l'équation de Moffitt en fonction de la température et cela entre 12 et 50°. Nous avons étudié les variations de M_w^* en fonction de la température dans les mêmes conditions. Les courbes de variation de M_w^* en fonction de la température sont toutes similaires à celle que nous présen-



Variation des paramètres M_w^*, b_0 et $(\overline{R^2})^{1/2}$ en fonction de la température.

○ : M_w^* } PLGB : M_w = 85 000; ADC-heptane (0,55-0,45);
× : b_0 }

◐ : M_w^* pour le PLGB : M_w = 360 000; ADC-cyclohexanol (0,9-0,1);

● : Variation du rayon de giration $(\overline{R^2})^{1/2}$ (M_w = 390 000) dans le mélange ADC-heptane (0,55-0,45).

tons sur la figure pour le système ADC-heptane (0,55-0,45). Seul fait exception le système ADC-cyclohexanol (0,9-0,1) pour lequel M_w^* reste constant; ceci n'a rien d'étonnant car dans ce système où $dn_0/du_1 = 0$, l'adsorption préférentielle n'a aucune influence sur les résultats. Les deux courbes de variations de M_w^* et de b_0 en fonction de la température sont tout à fait analogues.

Les masses apparentes déterminées pour les deux paliers situés de part et d'autre de la transition et correspondant, l'une à la forme chaîne (basse température) et l'autre à la forme hélice (température élevée) sont nettement différentes de la masse moléculaire vraie (tableau I). Ces résultats n'ont de sens que s'il n'y a pas de phénomènes d'association

lors de la transition; or dans le système ADC-cyclohexanol où $dn_0/du_1 = 0$ on mesure toujours la masse vraie, ce qui prouve qu'il n'y a pas d'agrégation.

Les variations de M_w^* s'expliquent donc par une variation importante de l'adsorption préférentielle lors du passage de la forme chaîne à la forme hélice. Dans les deux dernières colonnes du tableau I nous avons fait figurer les valeurs du nombre $(x_1)_m$ de molécules d'ADC fixées par unité monomère pour les deux conformations. Pour les systèmes ADC-précipitant, $(x_1)_m$ est élevé et reste positif indiquant une forte adsorption de l'ADC quelle que soit la conformation. Par contre, dans le cas des systèmes constitués par l'ADC et un solvant de la forme-hélice, on constate des valeurs de $(x_1)_m$ négatives pour la conformation hélicoïdale mettant en évidence une adsorption du DCE ou du chloroforme par le polypeptide.

TABLEAU I.

Variation de M_w^* et de $(x_1)_m$ avec la température.
La masse vraie M_w est déterminée dans le diméthylformamide.

Solvant.	$\frac{dn_0}{du_1}$.	$M_w.10^{-4}$.	$(M_w^*)_{15°}.10^{-4}$.	$(M_w^*)_{45°}.10^{-4}$.	$(x_1)_m^{15°}$.	$(x_1)_m^{45°}$.
ADC-heptane (0,55-0,45)......	0,080	8,5	33,5	18,5	3,8	1,7
ADC-cyclohexane (0,60-0,4)	0,037	14,0	25,5	15,8	2,55	0,45
ADC-cyclohexanol (0,9-0,1)........	0	36,0	36,8	35,5	–	–
ADC-DCE (0,76-0,24)......	0,0216	8,5	9,80	6,40	0,85	—1,45
ADC-$CHCl_3$ (0,7-0,3)........	0,0193	21,0	24,8	13,8	0,95	—2,45

2. VARIATION DES DIMENSIONS MOLÉCULAIRES. — Parallèlement aux variations de M_w^*, nous avons examiné l'évolution du rayon de giration $(\overline{R^2})^{1/2}$ au cours de la transition pour un PLGB de forte masse moléculaire ($M_w = 390\,000$) en solution dans l'ADC-heptane (0,55-0,45). Si dans les mélanges de solvant, l'adsorption préférentielle intervient dans la détermination de la masse moléculaire, elle n'a aucune influence dans le calcul du rayon de giration car on peut supposer qu'elle s'effectue uniformément tout le long du polymère.

Sur la figure où nous avons représenté la variation de $(\overline{R^2})^{1/2}$ avec la température, on constate que les dimensions passent par un minimum au cours de la transition avant d'augmenter très rapidement quand on atteint la structure en hélice. Ce minimum correspond vraisemblablement à une structure intermédiaire entre la chaîne et l'hélice plus compacte que ces deux dernières et composée de petits segments interrompus à structure hélicoïdale. Les variations de $(\overline{R^2})^{1/2}$ sont similaires aux varia-

tions de la viscosité que l'on observe lors de la transition hélice-chaîne [3], et présentent l'avantage d'être reliées très directement aux calculs théoriques effectués sur cette transition [4].

Ces quelques résultats préliminaires montrent tout l'intérêt que peut présenter l'étude systématique de la transition hélice-chaîne des polypeptides par diffusion de la lumière.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) J. J. Yang et P. Doty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 761.
(2) Cl. Strazielle et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 675.
(3) A. Teramoto, K. Nakagawa et H. Fujita, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 4197.
(4) K. Nagai, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 887.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules*,
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Structure cristalline d'un polyméthacrylate d'octadécyle préparé par voie anionique.* Note (*) de MM. HENRY AILHAUD, YVES GALLOT et ANTOINE SKOULIOS, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'une étude systématique des polymères et copolymères séquencés des esters méthacryliques, nous avons récemment préparé un polyméthacrylate d'octadécyle qui révèle par microscopie en lumière polarisée une biréfringence spontanée et qui présente les caractéristiques d'une phase bien organisée et cristalline. Dans cette Note, nous exposerons les premiers résultats d'une étude cristallographique que nous sommes en train de mener sur ce polymère à l'aide de la diffraction des rayons X.

L'échantillon sur lequel nous avons effectué nos premières observations, a été préparé en milieu polaire (tétrahydrofuranne) et à basse température (— 60°C); le promoteur utilisé était le diphénylméthylsodium. Il a été caractérisé par chromatographie sur gel perméable (G. P. C.) et par diffusion de la lumière. Sa polydispersité est relativement faible ($M_w/M_n < 1,3$) et sa masse moléculaire moyenne en poids, de 11500 (la valeur de son incrément d'indice de réfraction, *dn/dc*, par rapport au tétrahydrofuranne est égale à 0,085 cm³/g). Il présente l'aspect d'une paraffine solide et fond d'une manière nette et franche à 36°C.

Dans nos expériences de diffraction des rayons X, nous avons utilisé une chambre à focalisation du type Guinier, dotée d'un monochromateur à lame de quartz courbée, et nous avons opéré à la température de 34°C sur des échantillons préalablement fondus. Les clichés que nous avons enregistrés comportent, dans la région des petits angles de Bragg, une série de raies fines, équidistantes, correspondant à un espacement fondamental de 30,2 Å, et aux grands angles, une raie assez fine, correspondant à un espacement de 4,10 Å.

La distance de 30,2 Å est sensiblement égale à la longueur totale de l'unité monomère complètement étirée (*fig.* 1) et l'espacement de 4,10 Å est identique à celui qui caractérise la forme dite hexagonale des paraffines [1]. Un diagramme en tous points semblable a déjà été observé dans le cas de la phase « gel » de certains savons de métal alcalin [2]. Pour ces systèmes, on a pu montrer que la structure résulte de l'empilement périodique de feuillets constitués d'une simple couche de molécules de savon, orientées perpendiculairement au plan des lamelles et assemblées latéralement suivant un réseau bidimensionnel hexagonal; les groupes polaires y sont situés alternativement de part et d'autre de la palissade des chaînes paraffiniques. Par analogie, on peut retenir, pour le polyméthacrylate d'octadécyle une structure semblable, dans laquelle les chaînes octadé-

cyliques seraient rangées les unes par rapport aux autres dans des feuillets parallèles, d'une épaisseur égale à 30,2 Å, et assemblées latéralement suivant un réseau bidimensionnel hexagonal, leur plus petite distance étant de $(2/\sqrt{3}).4{,}10 = 4{,}73$ Å. Quant aux chaînes polymériques, elles seraient localisées sur les deux faces des lamelles paraffiniques.

La disposition des chaînes paraffiniques étant décrite, essayons de préciser la conformation et l'arrangement des chaînes macromoléculaires qui les portent. On sait que dans une chaîne polyvinylique, la distance qui sépare deux unités monomères successives ne peut dépasser 2,54 Å, valeur qui correspond à la conformation la plus étirée, en zigzag planaire. Une telle distance est trop faible pour que les chaînes, qui doivent être espacées de 4,73 Å, puissent, toutes, être situées d'un même côté du squelette macromoléculaire. Pour satisfaire à cette condition d'encom-

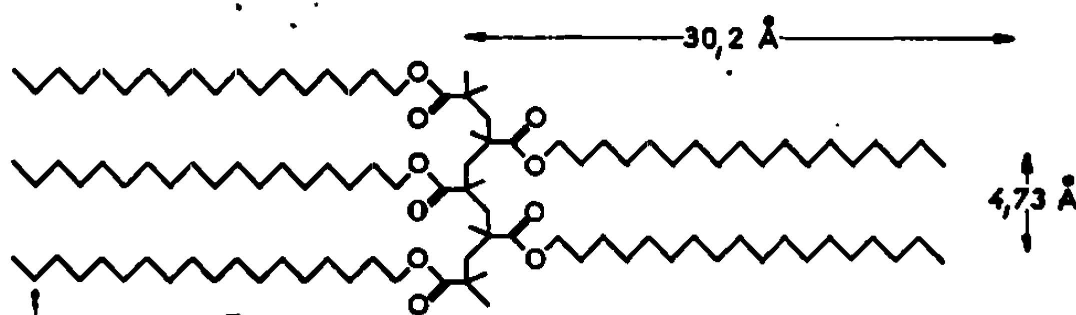


Fig. 1. — Représentation schématique d'une macromolécule.

brement, et pour tenir compte de la structure lamellaire, les chaînes latérales doivent s'orienter alternativement de part et d'autre de la chaîne polymérique (*fig.* 1). Une telle disposition suggère pour le polymère une microstructure syndiotactique; les spectres de résonance magnétique nucléaire que nous avons enregistrés confirment cette hypothèse.

Les figures 2 et 3 illustrent la manière dont les macromolécules sont arrangées dans l'espace pour former un édifice tridimensionnel périodique. Sans entrer dans les détails, observons tout d'abord que les chaînes macromoléculaires sont toutes parallèles entre elles. Remarquons ensuite que la distance qui sépare deux chaînes situées dans un même plan perpendiculaire à la direction d'allongement des chaînes octadécyliques est de 8,2 Å; cette distance est compatible avec les distances entre chaînes mesurées également dans les polymères cristallins. Constatons enfin qu'en passant d'une strate à la suivante, par exemple du plan de cote 0 à celui de cote 30,2 Å (*fig.* 2), les chaînes macromoléculaires sont décalées latéralement de 4,1 Å (*fig.* 3), ce qui correspond à la demi-distance entre macromolécules d'un même plan.

La caractéristique principale du modèle de structure que nous venons de proposer réside dans la localisation des chaînes octadécyliques dans des domaines bien délimités et dans leur aptitude à cristalliser d'une manière qui leur est propre, comme si elles n'étaient pas engagées dans un

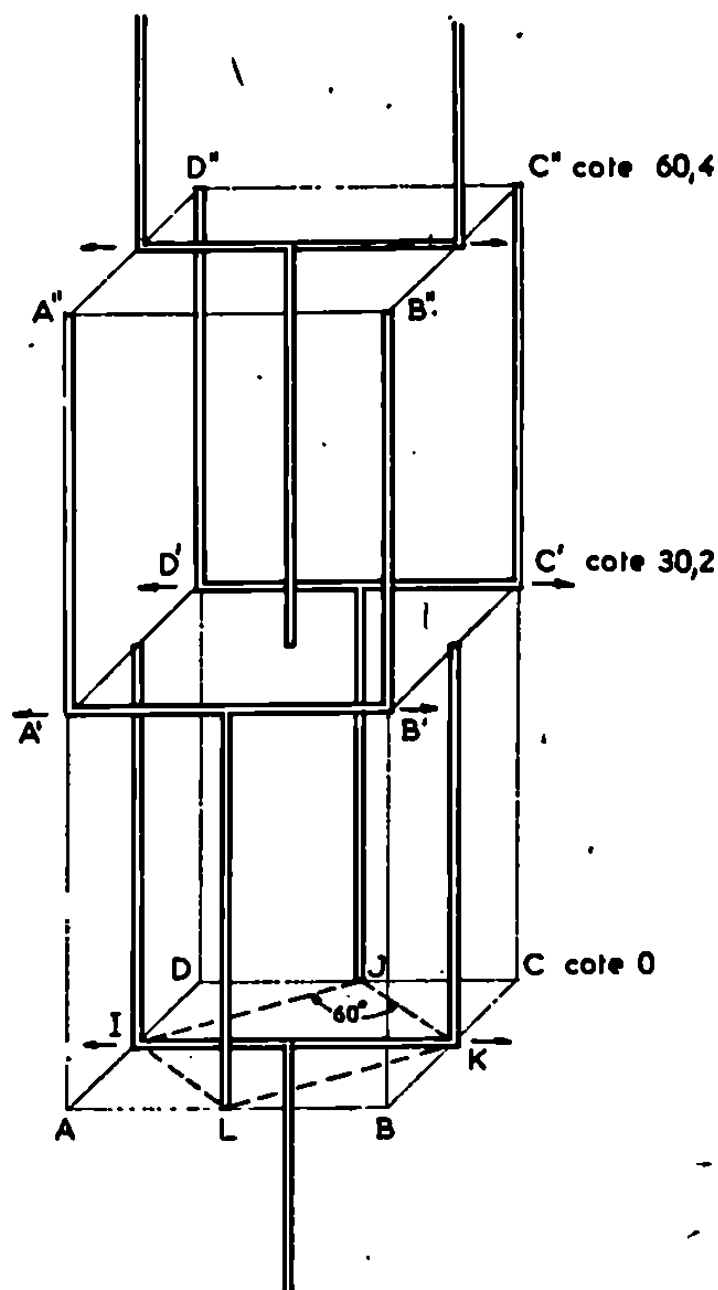


Fig. 2. — Les flèches représentent la direction d'allongement des chaînes macromoléculaires ; AB = 4,73 Å ; BC = 8,2 Å ; AA' = 30,2 Å ; BK = 4,1 Å ; IJKL : maille élémentaire hexagonale définissant l'assemblage latéral des chaînes paraffiniques.

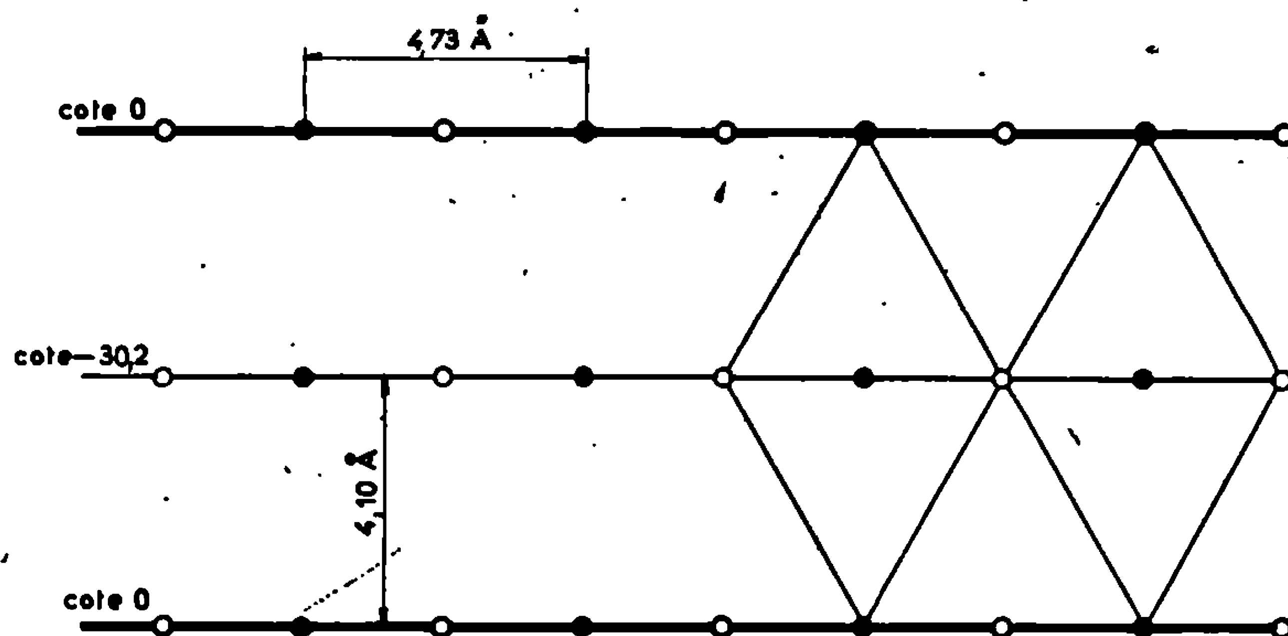


Fig. 3. — Projection de l'édifice cristallin dans le plan des chaînes macromoléculaires.
● Chaînes paraffiniques se dirigeant vers le bas.
○ » » » » le haut.

édifice moléculaire plus vaste. Ceci tient à la longueur des chaînes paraffiniques et est en bon accord avec les conclusions auxquelles était parvenu Turner-Jones (3) dans son étude des polyoléfines isotactiques, à savoir qu'au-delà d'une certaine longueur les chaînes paraffiniques imposent la

structure à l'ensemble du polymère. A ce propos, il est intéressant de noter que la température de fusion du polymère que nous venons d'examiner (36°C) est beaucoup plus proche de celle du monomère (28°C), et des paraffines en général, que de celle d'un polyméthacrylate de méthyle syndiotactique : 200°C (4).

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) A. MULLER, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 138, 1932, p. 514.

(2) J.-M. VINCENT et A. SKOULIOS, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 432.

(3) A. TURNER-JONES, *Makromol. Chem.*, 71, 1964, p. 1.

(4) T. G. FOX, B. S. GARRET, W. E. GOODE, S. CRATCH, J. F. KINCAID, A. SPENN et J. D. STOUPE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1768.

(Centre National de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrène, provoquée par le baryum.* Note (*) de Mlle **Lydia Christmann**, MM. **Bernard François**, **Victor Sinn** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

La copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle a été amorcée au moyen de suspensions de baryum, respectivement en milieu polaire et non polaire. Les produits obtenus contiennent de l'homopolyméthacrylate de méthyle et du copolymère, mais pas d'homopolystyrène. La variation de la composition du copolymère initial en fonction de celle du mélange des monomères est caractéristique d'une polymérisation de type anionique. Toutefois le copolymère obtenu comporte une faible proportion d'enchaînements statistiques. Une faible contribution d'un mécanisme radicalaire doit donc intervenir.

Dans de précédents articles [(1), (2)], nous avons décrit une méthode qui permet de préparer des suspensions stables des métaux alcalino-terreux dans des hydrocarbures liquides, tels que le cyclohexane ou le toluène, et montré qu'elles amorcent la polymérisation de monomères vinyliques et de diènes conjugués. Le but du présent travail est d'obtenir quelques données essentielles sur le mécanisme qui préside à l'action du baryum, en étudiant la copolymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrène lorsqu'elle est provoquée par lui. Cette copolymérisation présente l'avantage d'avoir fait l'objet de plusieurs publications déjà, lorsque le promoteur est anionique ou radicalaire, qui, à ce titre, peuvent servir de référence.

TABLEAU I.

N° exp.	Solvant.	Styr/MMA (moles).	Styrène dans le polymère brut (%).	% copolymère dans le polymère brut.	Composition du copolymère styr.	Composition du copolymère MMA.
1.....	Toluène	0,118/0,1	7,41	47,5	13,05	86,95
2.....	»	0,2 /0,1	21,8	37,6	42,2	57,8
3.....	»	0,225/0,024	22,9	39,4	54,5	45,8
4.....	THF	0,115/0,078	8,93	28,9	25,65	74,35
5.....	»	0,13 /0,043	8,68	22	33,3	66,7

Les monomères et les solvants utilisés ont été débarrassés de leurs impuretés nuisibles, en les traitant par un dérivé organométallique, suivant une technique déjà décrite. Le catalyseur se présente sous la forme d'une fine suspension, les dimensions des particules étant inférieures au dixième de micron.

Les polymérisations sont effectuées dans des manchons de verre munis d'une agitation magnétique, et thermostatés à 20°C.

Nous avons suivi l'évolution du taux de conversion sur des prises d'essai effectuées à des intervalles convenables. Le polymère est précipité par le méthanol et pesé.

Le copolymère est extrait du produit brut selon une méthode décrite par Overberger et Yamamoto ([3]). Elle repose sur son insolubilité, à la

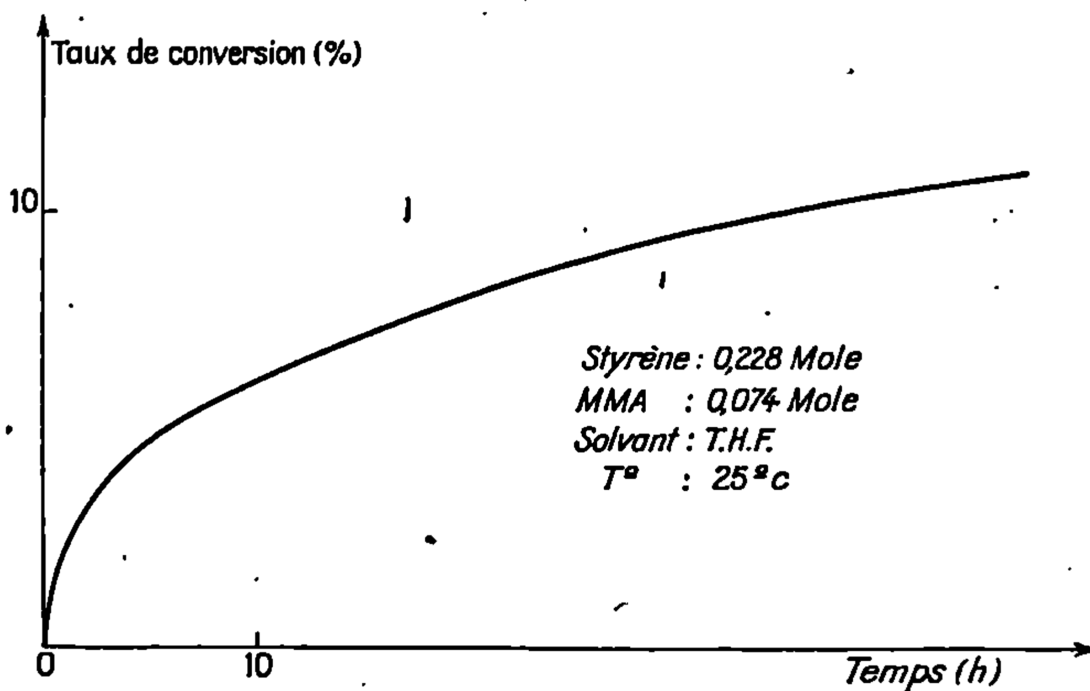


Fig. 1. — Exemple de courbe de polymérisation.

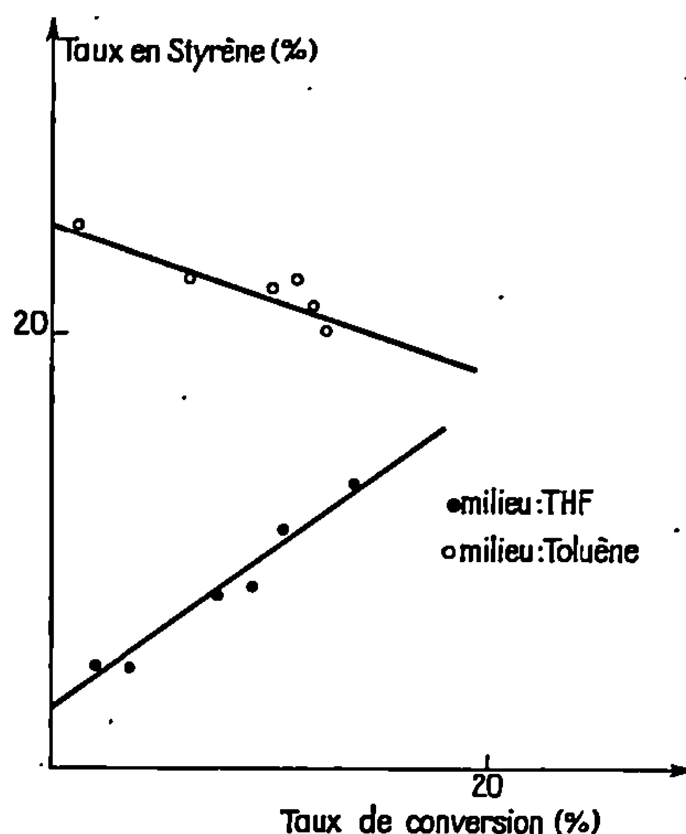


Fig. 2. — Variation de la composition du polymère en fonction du taux de conversion.

fois dans l'acétonitrile et dans le cyclohexane, solvants respectifs du polyméthacrylate de méthyle et du polystyrène. La composition des copolymères est déduite de leur analyse élémentaire et de l'examen de leur spectre d'absorption infrarouge. La bande du groupe phényle à 696 cm^{-1} caractérise le styrène, et la bande carbonyle à 1732 cm^{-1} le méthacrylate.

Les polymérisations ont été effectuées dans le toluène ou le tétrahydrofuranne (THF), la proportion de promoteur restant la même, égale à 1 % du poids du monomère. La figure 1 donne à titre d'exemple la courbe représentant la marche d'une des polymérisations. On voit que la vitesse,

maximale au début, diminue progressivement et s'annule pour un taux de conversion variable avec les conditions expérimentales. L'amorçage est donc très rapide, et des réactions de terminaison importantes interrompent la polymérisation.

Nous avons également suivi la variation de la composition des polymères formés en fonction du taux de conversion.

La figure 2 représente cette variation pour deux séries d'essais; dans l'une, le solvant est le toluène, et dans l'autre, le tétrahydrofuranne. On constate dans le premier cas une diminution faible du taux de styrène dans le polymère, et dans le deuxième une augmentation importante.

Cette différence d'allure peut s'expliquer par la vitesse beaucoup plus élevée des polymérisations dans le THF, il peut en résulter un abaissement de la concentration en méthacrylate de méthyle au voisinage des centres

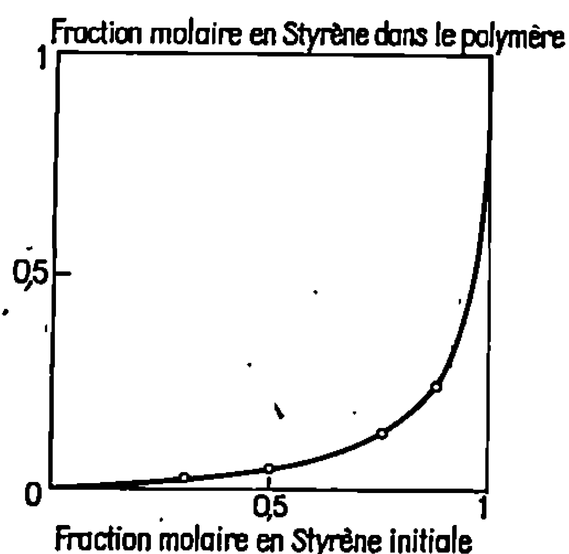


Fig. 3. — Variation de la composition du copolymère initial en fonction de la composition du mélange de monomères.

actifs situés près de la surface métallique. Il y a alors une élévation du pourcentage de motifs styrène dans le polymère.

Nous avons effectué en milieu de THF, une série de polymérisations de mélanges en proportions variables des deux monomères, et nous avons déterminé la composition des copolymères formés, les prises d'essai étaient effectuées à des taux de conversion de 1 %.

La figure 3 résume les résultats. Nous voyons que même pour des mélanges riches en styrène, le copolymère n'en contient qu'une faible proportion. Ce comportement est caractéristique d'une polymérisation de type anionique. Nous avons fractionné les différents polymères obtenus. Dans aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence d'homopolystyrène. Par contre, chaque échantillon contenait une part importante d'homopolyméthacrylate de méthyle, l'autre partie étant un copolymère dont la composition a été déterminée. Les résultats sont reportés dans le tableau I.

L'étude par spectrographie infrarouge des copolymères montre que dans la région du spectre comprise en 1100 et 1300 cm^{-1} les bandes d'absorption ne coïncident pas exactement avec celles que donne un copolymère

séquencé. Cette modification peut être attribuée à la présence d'une faible proportion de copolymère de type statistique. Nous nous trouvons vraisemblablement en présence d'un phénomène déjà signalé dans le cas du lithium métallique, et que l'on explique par une faible contribution d'un mécanisme de type radicalaire.

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) V. Sinn, B. François, N. Mayer et J. Parrod, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 541.

(2) B. François, N. Mayer, V. Sinn et J. Parrod, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1517.

(3) C. G. Overberger et N. Yamamoto, *J. Polymer Se.*, B-3, 1965, p. 569.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S., 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Isolement et caractérisation du nitrate d'uranyle monohydraté.* Note (*) de Mme GENEVIÈVE CHOTTARD, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la décomposition thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté nous a conduits à isoler un composé de formule $UO_2(NO_3)$, H_2O. Son diagramme de poudre, son spectre d'absorption infrarouge ainsi que quelques précisions sur ses conditions de formation et de stabilité sont rapportées.

Nous avons réalisé la décomposition thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté $UO_2(NO_3)_2, 6H_2O$ sous pression de vapeur d'eau constante, selon la méthode mise au point par Rouquerol [(1), (2)]. Nous avons pu isoler ainsi les composés intermédiaires suivants : $UO_2(NO_3)_2, 3H_2O$; $UO_2(NO_3)_2, 2H_2O$; $UO_2(NO_3)_2, H_2O$; $UO_2(NO_3)_2$; UO_3 et U_3O_8. La caractérisation des nitrates tri et di-hydratés et des oxydes est possible grâce aux données de la bibliographie. En ce qui concerne $UO_2(NO_3)_2, H_2O$, il nous a paru nécessaire de préciser les caractéristiques du composé que nous avons préparé; en effet, parfois mentionné dans les travaux sur la décomposition de $UO_2(NO_3)_2, 6H_2O$, le monohydrate du nitrate d'uranyle n'avait, jusqu'ici, été isolé que par de Forcrand en 1913 (3).

En effectuant la décomposition de $UO_2(NO_3)_2, 6H_2O$ sous des pressions de vapeur d'eau variables, entre 0,1 et 10 mm de mercure, on isole, à des températures comprises entre 95 et 165°C, un produit jaune clair, dont la composition est la suivante : U % = 57,8, N % = 6,76, H_2O % = 6,0 [valeurs calculées pour $UO_2(NO_3)_2, H_2O$: U % = 57,74, N % = 6,80, H_2O % = 5,77].

Le diagramme de poudre, distinct de ceux de $UO_2(NO_3)_2, 2H_2O$ et de $UO_2(NO_3)_2$, donne la succession de distances interréticulaires suivantes, exprimées en angströms (les intensités relatives des raies sont indiquées entre parenthèses) : 6,54 (50); 6,21 (80); 5,57 (50); 5,10 (100); 4,87 (90); 4,69 (5); 4,18 (50); 3,97 (20); 3,75 (50); 3,47 (20); 3,32 (20); 3,00 (50); 2,96 (5); 2,91 (5); 2,64 (20); 2,52 (5).

Le spectre d'absorption infrarouge a été obtenu dans des conditions identiques à celles utilisées pour notre étude de l'eau dans les nitrates d'uranyle hexa, tri et di-hydratés (2). Les principales bandes, avec les attributions que nous proposons [*cf.* (2)], figurent ci-dessous :

3 360 (F)	ν (OH)	960 (TF)	$\nu_3(UO_2^{++})$
1 618 (F)	$\nu_1(ONO_2)$	945 (TF)	$\nu_3(UO_2^{++})$
1 540 (TF)	$\nu_1(ONO_2)$	889 (tf)	$\nu_1(UO_2^{++})$
1 270 (TF)	$\nu_4(ONO_2)$	802 (F)	$\nu_3(ONO_2)$
1 240 (TF)	$\nu_4(ONO_2)$	787 (m)	$\nu_3(ONO_2)$
1 028 (F)	$\nu_2(ONO_2)$	755 (F)	$\nu_6(ONO_2)$
1 008 (m)	$\nu_2(ONO_2)$	698 (f)	$\nu_5(ONO_2)$
		480 (m)	$\nu_R(H_2O)$

Ce spectre est caractéristique d'un nitrate bicoordiné. Celui de l'homologue deutérié présente des bandes supplémentaires situées à 2 485, 1438 et 1195 cm^{-1}, c'est-à-dire respectivement dans les domaines de fréquence des vibrations $\nu(OD)$, $\nu_2(HDO)$ et $\nu_2(D_2O)$; ceci nous paraît établir l'existence d'eau sous forme moléculaire, bien que dans les deux spectres la région $\nu_2(H_2O)$ soit occupée par une bande nitrate intense.

Le traitement thermique prolongé (deux à trois jours) de $UO_2(NO_3)_2, H_2O$ dans un tube, scellé après établissement de conditions de température et de pression identiques à celles de sa formation (par exemple $P_{H_2O} = 5$ mm de mercure, T = 135°C) n'entraîne aucune altération du produit.

Enfin, il est possible d'obtenir $UO_2(NO_3)_2, H_2O$ en maintenant, pendant 90 h, sous une pression de vapeur d'eau de 5 mm de mercure et à une température de 135°C, les nitrates d'uranyle dihydraté et anhydre en proportions équimoléculaires.

Ces résultats montrent que $UO_2(NO_3)_2, H_2O$ est un composé défini, stable, hydraté. La nature moléculaire de l'eau sera confirmée par une étude par résonance magnétique nucléaire à basse température.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) J. Rouquerol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 31.
(2) G. Chottard, J. Fraissard et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4331.
(3) M. de Forcrand, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1044.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie générale, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du saligénol sur la cyclohexanone. Stéréochimie de l'hydroxy-4 a hexahydro-1.2.3.4.4 a.9a xanthène.* Note (*)

de Mlle Michelle Moreau, MM. Rémi Longeray et Jacques Dreux, présentée par M. Charles Dufraisse.

La structure *trans* de l'isomère stable de l'hydroxy-4 *a* hexahydro-1.2.3.4.4 *a*.9 *a* xanthène, obtenu par condensation du saligénol sur la cyclohexanone a été établie. L'isomère *cis* instable n'a pu être isolé, cependant sa présence a été mise en évidence en mélange avec l'isomère *trans*.

Nous avons précédemment signalé (1) l'obtention de l'hydroxy-4 *a* hexahydro-1.2.3.4.4 *a*.9*a* xanthène (I) par condensation du saligénol sur la cyclohexanone. Ce semi-acétal épimérisable (I) peut exister sous deux configurations : l'isomère *trans* (I*a*) de conformation unique liée à la fusion *trans* des cycles B et C, l'isomère *cis* (I*b*) pouvant présenter un équilibre conformationnel.

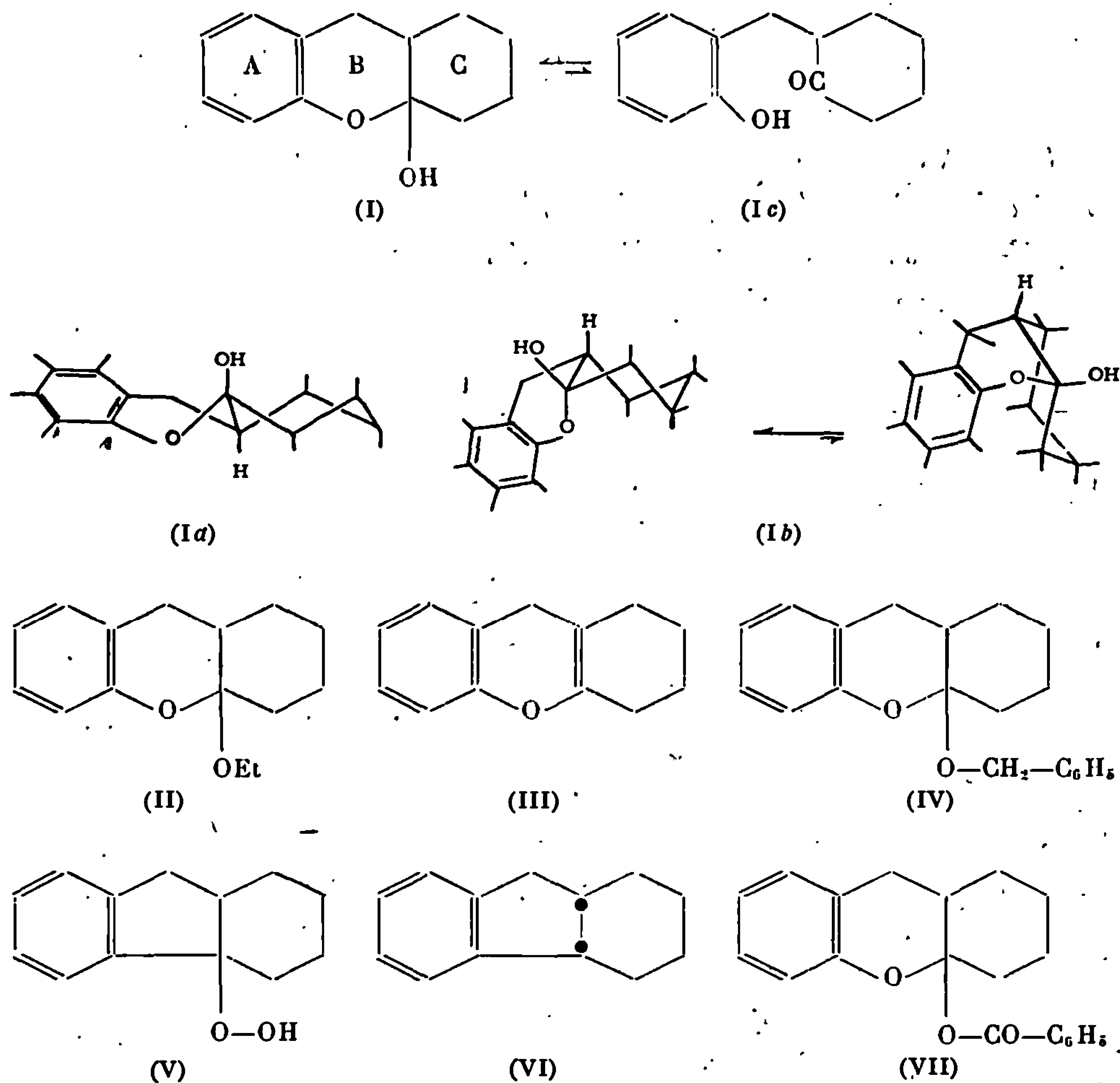
Treibs et coll. [(2), (3)] ont décrit comme hydroxy-4 *a* hexahydroxanthène (I) un composé (F 118°) sans en préciser la stéréochimie. Cependant quelle que soit la méthode de synthèse du semi-acétal (I) que nous ayons utilisée : hydrolyse acide des éthoxy-4 *a* hexahydroxanthènes (II) *cis* ou *trans*, hydratation du tétrahydroxanthène (III), hydrogénolyse des éthers benzyliques *cis* ou *trans* (IV), nous n'avons obtenu qu'un seul diastéréoisomère (F 98°) du semi-acétal (I). Ce semi-acétal donne la même phénylhydrazone que celle décrite par Treibs et coll., ce qui indique l'identité des deux formes ouvertes des semi-acétals (I*c*).

En vue d'obtenir l'autre isomère apparemment isolé par Treibs et coll., nous avons repris leur préparation basée sur la saponification du benzoate de l'hydroperoxyde (V) obtenu par auto-oxydation de l'hexahydrofluorène (VI).

En soumettant l'hydroperoxyde de l'hexahydrofluorène (V) à l'action du chlorure de benzoyle nous avons obtenu deux benzyloxy-4 *a* hexahydroxanthènes (VII); (VII*a*) F 140° et (VII*b*) F 110°, seul ce dernier isomère a été isolé par Treibs et coll. (2). Ces auteurs signalent l'obtention du semi-acétal (I) F 118°, par saponification de l'ester (VII*b*), alors que nous avons toujours obtenu à partir de cet isomère le semi-acétal (I*a*) F 98°.

Par contre, la saponification de l'ester (VII*a*) conduit à un mélange des semi-acétals (I*a*) et (I*b*); ce dernier, non isolable, a été mis en évidence par spectrographies infrarouge et de R. M. N.

Au bout de quelques heures le mélange précédent ne renferme plus d'isomère (I*b*), ce qui explique que nous ayons toujours isolé le seul isomère stable (I*a*).



Différentes tentatives d'épimérisation du semi-acétal (I*a*) pour mettre en évidence l'isomère instable (I*b*) (acide bromhydrique azéotropique en solution dans le dioxanne, hydroxy-2 pyridine en solution méthanolique) confirment ce résultat.

Les configurations de (I*a*) et de (I*b*) ont pu être précisées par spectrographie infrarouge [effets de solvant ([4])]. On peut ainsi attribuer la vibration ν(C—O) 962-969 cm^{-1} ($CHCl_3$) à l'hydroxyle axial de l'isomère (I*a*) F 98°, alors que dans le mélange (I*a* + I*b*) l'apparition d'une bande ν(C—O) 1069 cm^{-1} ($CHCl_3$) correspondrait à un hydroxyle de caractère équatorial marqué, appartenant à l'isomère (I*b*).

La spectrographie de R.M.N. ([5]) confirme ces résultats, l'isomère (I*a*) F 98° présente un signal à δ 6.10^{-6} correspondant à un hydroxyle axial, tandis que le mélange (I*a* + I*b*) présente deux signaux à δ 6.10^{-6} et δ 6,21.10^{-6}, ce dernier signal indiquant une participation équatoriale de l'hydroxyle (spectres effectués en solution dans le DMSO deutérié). Cette technique permet d'estimer la concentration d'isomère (I*a*) dans le mélange à 58 %.

La configuration *trans* de l'isomère (I*a*) est également étayée par l'action du chlorure de thionyle dans la pyridine qui conduit au tétrahydroxanthène (III).

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) R. Quagliaro, M. Moreau et J. Dreux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2843.

(2) W. Treibs et E. Heyner, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2285.

(3) W. Treibs et R. Schöllner, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 42.

(4) M. Moreau, R. Longeray et J. Dreux, *Tetrahedron Letters*, 47, 1965, p. 4171.

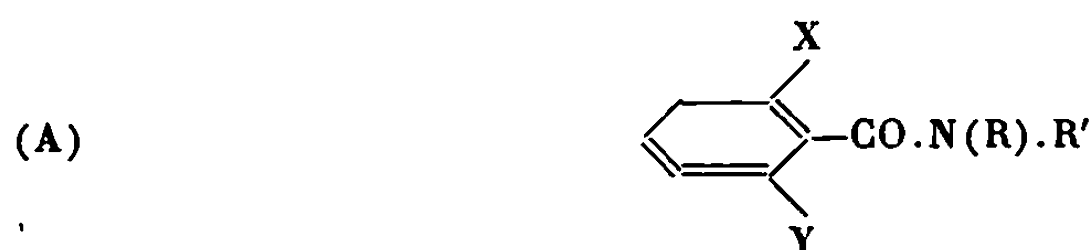
(5) B. Casu, M. Reggiani, G. G. Gallo et A. Vigevani, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2839.

(*École Supérieure de Chimie industrielle,*
Laboratoire de Synthèse organique,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques diméthoxy-2.6 benzoylarylamines.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présenteé par M. Georges Champetier.

La méthoxylation-6 des méthoxy-2 benzoylarylamines, légèrement plus absorbantes que les benzoylarylamines correspondantes, produit un effet hypso- et hypo-chrome important, sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives.

Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur les aroylarylamines ([1]) j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques composés du type (A) :

(A) 

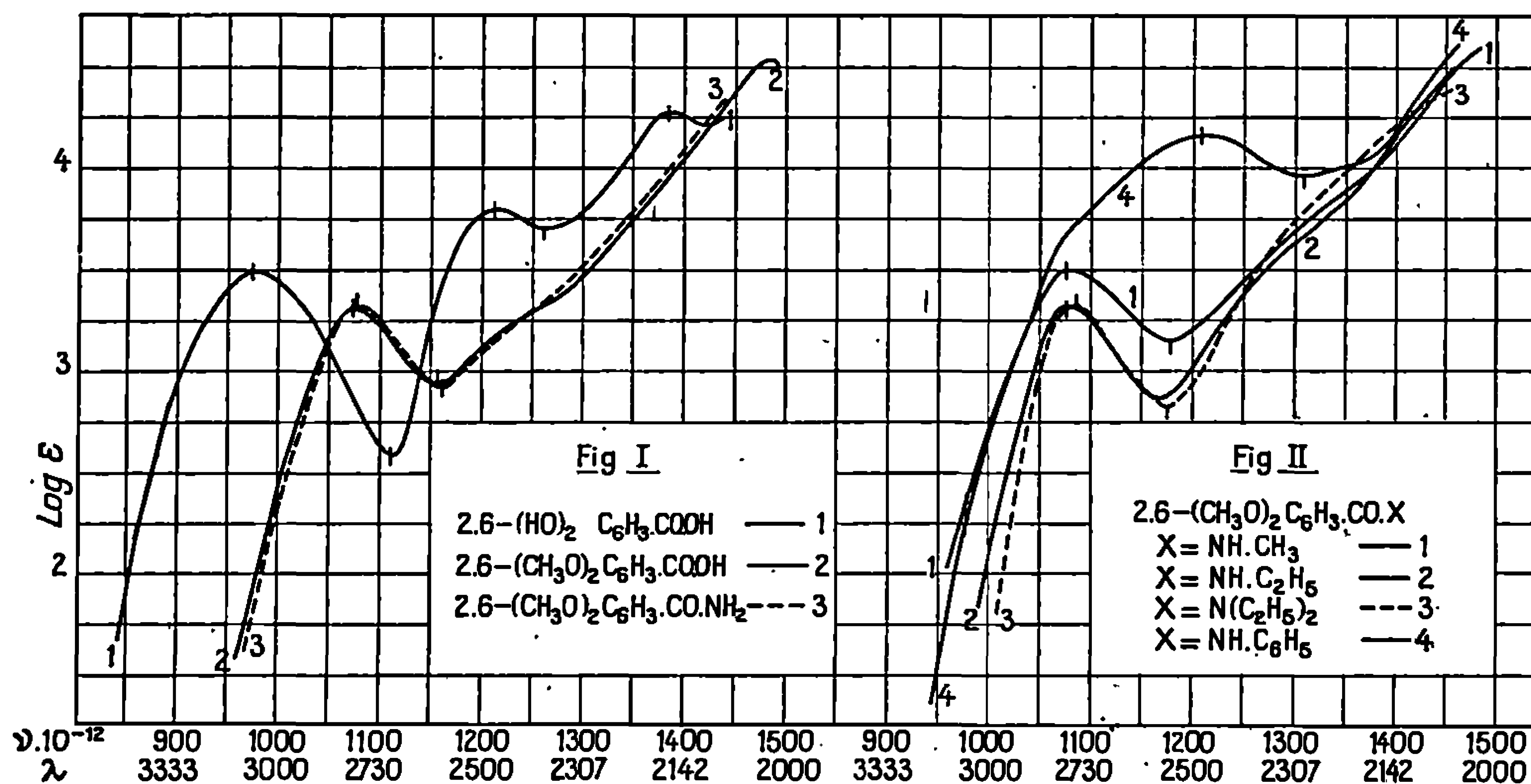
[où X, Y = auxochrome (OH, NH_2, NH.OH, $NH.NH_2$, SH, etc et les dérivés de ces groupements), chromophore (C_6H_5, CN, COOH, NO_2, etc.); R, R' = H, alkyle, aryle].

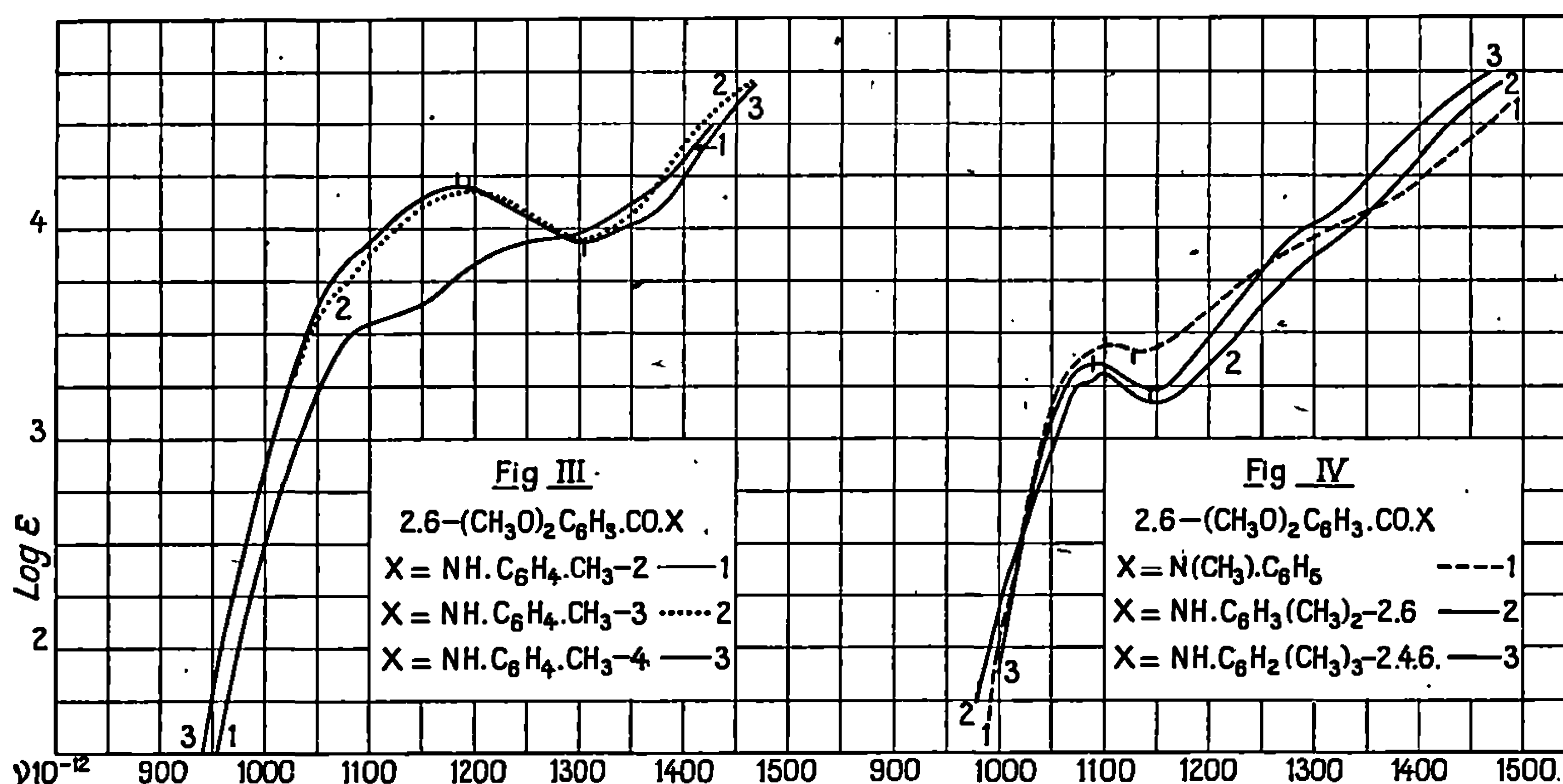
La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([2]) des *acides dihydroxy*-2.6 *benzoïque* et *diméthoxy*-2.6 *benzoïque* [189°, 192° ([3]); feuillets ([4]) dans le benzène] ainsi que des *dérivés* N-*diméthoxy*-2.6 *benzoylés* de : *ammoniac* (210°), *méthylamine* (196°), *éthylamine* (129°, 131°), *diéthylamine* (76°), *aniline* (171°) et ses dérivés : N-*méthyl*-(154°), *méthyl*-2-(145°), *méthyl*-3-(168°), *méthyl*-4-(158°; aig. cotonneuses), *diméthyl*-2.6-(160°), *triméthyl*-2.4.6-(182°; aig. cotonneuses), N-*phényl*-(205°, 210°), *phényl*-4-(168° en liquide se resolidifiant et fondant à 180°), *phényl*-2-(100° en liquide se resolidifiant et fondant à 153°), *chloro*-2-(109°), *chloro*-3-(179°), *chloro*-4-(215°; aig. cotonneuses), *trichloro*-2.4.6-(167°), *méthoxy*-2-(182°), *méthoxy*-3-(139°), *méthoxy*-4-(167°), *nitro*-2-(151°, 159°; prismes presque incolores), *nitro*-3-(181°; aig. cotonneuses) et *nitro-4-aniline* (205°; aig. cotonneuses).

Les dérivés N-diméthoxy-2.6 benzoylés des alkyl- et aryl-amines précédentes ont été préparés en traitant, suivant les procédés usuels, les alkyl- et aryl-amines par le chlorure de l'acide diméthoxy-2.6 benzoïque obtenu par action du Cl_2SO en grand excès sur l'acide diméthoxy-2.6 benzoïque.

La comparaison des absorptions des benzoyl- ([5]), méthoxy-2-benzoyl- ([6]) et diméthoxy-2.6 benzoyl-arylamines (*fig.* II, III, IV, V, VI, VII et VIII) montre, entre autres, que, tandis que la méthoxylation-2 du benzoyle des benzoylarylamines se traduit par un effet *bathochrome* faible, la diméthoxylation-2.6 de ce même benzoyle produit un effet *hypso*- et *hypo-chrome*

important (anténergie spectrale des ortho méthoxylations). Ceci est en accord avec ce qu'on pouvait pressentir d'après les relations spectrales entre les phényl-2-, méthoxy-2 phényl- et diméthoxy-2.6 phényl-alkyl-cétones ainsi qu'entre les dérivés fonctionnels azotés de ces cétones. Les



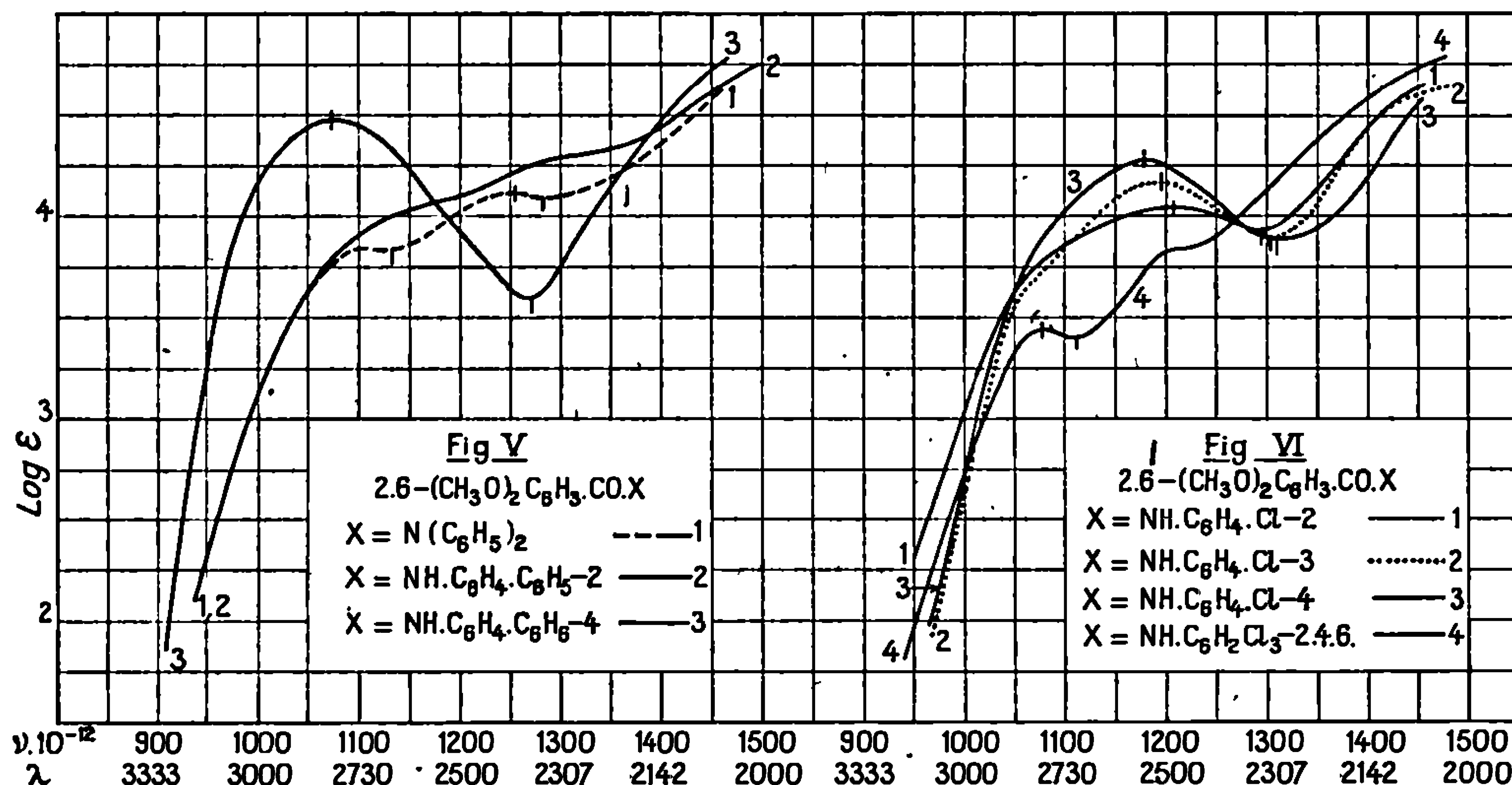


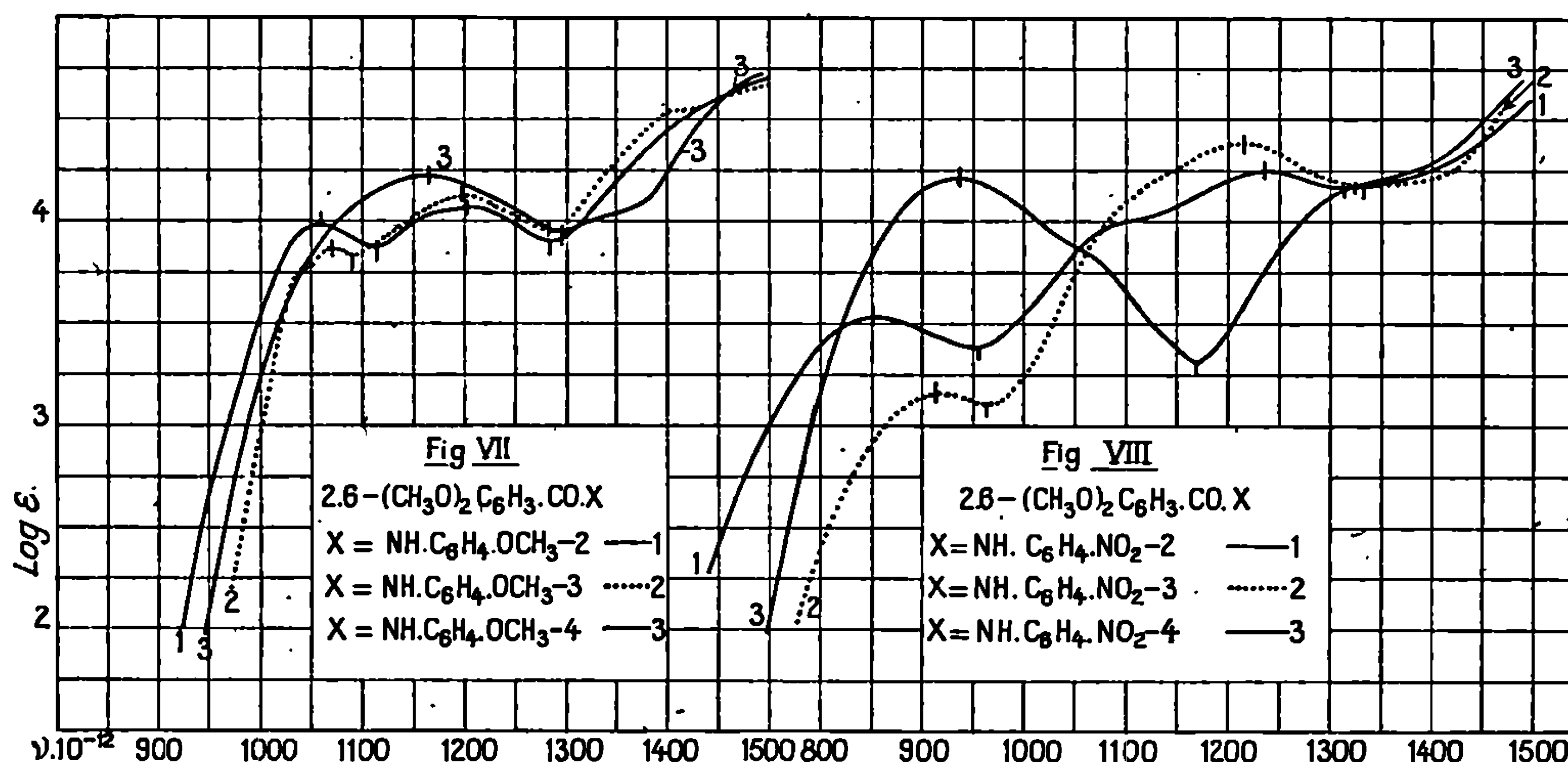
(C_6H_5 | C (: X′) NRR′) et (C_6H_5 | (alkyl) C : X′) (où X′ = O, S, Se, NH, NHOH, N.NH_2 et la dérivée de ces groupements) varient dans le même sens lorsqu'on effectue sur le C_6H_5 des substitutions à effet spectral quelconque, excepté, évidemment, le cas des modifications *dissemblables* des chromophores principaux. Remarquons que, contrairement à ce qui a été indiqué ci-dessus pour la méthoxylation-6 de l'acide méthoxy-2 benzoïque et ses dérivés fonctionnels azotés, l'hydroxylation-6 de l'acide hydroxy-2 benzoïque se traduit par un effet *bathochrome* important sur toutes ses bandes (synergie spectrale des ortho hydroxylations). Cette

différence entre les effets des hydroxylation-2.6 et méthoxylation-2.6 peut être, sous certaines hypothèses [7], attribuée à la liaison hydrogène.

En particulier, on constate que :

1° Le passage de l'acide hydroxy-2.6 benzoïque à l'acide diméthoxy-2.6 benzoïque se traduit, comme l'O-alkylation des composés phénoliques,





par un effet hypso- et hypo-chrome sur les bandes A (1075), B (1215) et C (1385) (*fig.* I). La méthoxylation-6 de l'acide méthoxy-2 benzoïque, de son amide et de ses N-alkylamides produit un effet hypso- ($10 \leqq \Delta\nu \leqq 50$) et hypo-chrome ($0{,}03 \leqq -\Delta\log\varepsilon \leqq 0{,}30$) sur la bande A (*fig.* I et II).

2° La N-phénylation de l'amide de l'acide diméthoxy-2.6 benzoïque est accompagnée, entre autres, par un effet hyperchrome très fort sur sa bande B ($\simeq 1250$), en accord avec les effets de la N-phénylation des aroylamides étudiées [1]. Les bandes B ($\simeq 1207$) de la diméthoxy-2.6 benzanilide et de l'acide dihydroxy-2.6 benzoïque sont, à l'intensité près, voisines (*fig.* I et II).

3° Les modifications spectrales de la diméthoxy-2.6 benzanilide provoquées par la substitution au groupement C_6H_5.NH, ses différents dérivés sont analogues à celles constatées pour les autres aroylanilines et, en particulier, pour la méthoxy-2 benzoylaniline ([6])(*fig.* III, IV, V, VI, VII et VIII). Voici à titre indicatif les limites des effets spectraux de la méthoxylation-6 sur la bande B des méthoxy-2 benzoylarylamines étudiées : ($5 \leqq \Delta\nu \leqq 120$) et ($0{,}05 \leqq -\Delta \log \varepsilon \leqq 0{,}20$).

4° Les principales relations spectrales qualitatives entre les diméthoxy-2.6 benzoylarylamines étudiées sont, en général, analogues à celles constatées entre les triméthoxy-2.4.6-, dichloro-2.6-, trichloro-2.4.6- et triméthyl-2.4.6-benzoylarylamines étudiées ([8]).

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des relations spectrales indiquées ici.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1956; 1963, p. 862; 1964, p. 924; 1965, p. 848. *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1456; 262, série C, 1966, p. 369.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/3 000, N/30 000, N/1000 et N/10 000.

(3) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne.

(4) Toutes les substances étudiées purifiées par cristallisation dans l'alcool à 95 % se présentent sous forme d'aiguilles fines incolores, sauf mention explicite du contraire, Leur analyse élémentaire (C, H, O, N) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(5) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 220 et 534; 1954, p. 99 et Recherches inédites.

(6) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 924.

(7) Ces hypothèses seront examinées dans un Mémoire sur la liaison hydrogène en chimie organique.

(8) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 369 et Recherches inédites.

(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'oxo-8 tétrahydro-5.6.7.8 (4 H) cyclohepta-[b] thiophène et de ses dérivés.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Guy Merle**, présentée par M. Georges Champetier.

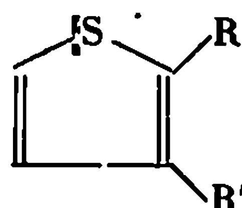
Les auteurs ont effectué la synthèse de l'oxo-8 tétrahydro-5.6.7.8 (4 *H*) cyclohepta-[*b*]thiophène et de son dérivé méthylé en 7, à partir du méthyl-3 thiophène. Ils ont également préparé l'oxo-4 méthyl-5 tétrahydro-5.6.7.8 (4 *H*) cyclohepta-[*b*] thiophène.

L'étude de la cyclisation du chlorure de δ-(thiényl-2) valéroyle [1] a montré que, dans les conditions usuelles, cette opération conduisait à l'oxo-4 tétrahydro-5.6.7.8 (4 *H*) cyclohepta-[*b*] thiophène (XVI), avec un rendement ne dépassant pas 15 %; la présence d'un substituant en position 5 sur le noyau favorise considérablement la réaction de cyclisation [2]. Dans la présente Note, nous étudions la cyclisation, dans les mêmes conditions opératoires [[1], [2]], des chlorures de l'acide δ-(thiényl-3) valérique (V) et de son dérivé méthylé en α (XI).

La synthèse de (V) a été effectuée en partant du méthyl-3 thiophène, que l'on transforme en acide β-(thiényl-3)-propionique (I) selon [3]. La réduction de (I) par $LiAlH_4$ donne l'alcool γ-(thiényl-3)-propylique (II) avec 80 % de rendement; la technique au chlorure de thionyle [4] permet d'accéder ensuite au chlorure de γ-(thiényl-3)-propyle (III). La synthèse malonique avec (III) et le malonate d'éthyle conduit successivement à l'ester malonique substitué (IV), à l'acide correspondant et après décarboxylation à l'acide δ-(thiényl-3)-valérique (V). Le chlorure de (V) se cyclise (sous l'influence de $SnCl_4$ en CS_2) avec 68 % de rendement en la cétone (VI) attendue, la réduction de cette cétone, selon Wolff-Kishner-Minlon conduit au tétrahydro-5.6.7.8 (4 *H*) cyclohepta-[*b*] thiophène (VII). La réduction de (VI), au moyen de $NaBH_4$ donne l'alcool (VIII), dont la déshydratation, au moyen du PPA, conduit au dihydro-5.6 (4 *H*) cyclohepta-[*b*] thiophène (IX) très instable.

A partir du même chlorure (III) et du méthyl malonate d'éthyle, on obtient successivement le γ-(thiényl-3 propyl)-méthyl-malonate d'éthyle (X) l'acide malonique correspondant et l'acide α-méthyl δ-(thiényl-3) valérique (XI). Le chlorure de cet acide est cyclisé (par $SnCl_4$ en CS_2) en la cétone (XII), le rendement étant comparable à celui obtenu pour la cétone (VI) non méthylée.

Afin de mettre en évidence l'influence de la substitution en α dans la série des acides δ-(thiényl-2 et -3)-valériques nous avons préparé par la même suite de réactions, l'acide α-méthyl γ-(thiényl-2) valérique (XV); le chlorure de γ-(thiényl-2) propyle (XIII) est condensé avec le méthyl malonate d'éthyle sodé (dans le xylène). Nous obtenons successivement : le γ-(thiényl-2 propyl)-méthyl-malonate d'éthyle (XIV), l'acide malonique



(I) $R = H, R' = (CH_2)_2COOH$

(II) $R = H, R' = (CH_2)_3OH$

(III) $R = H, R' = (CH_2)_3Cl$

(IV) $R = H, R' = (CH_2)_3—C(COOC_2H_5)_2$

(V) $R = H, R' = (CH_2)_4COOH$

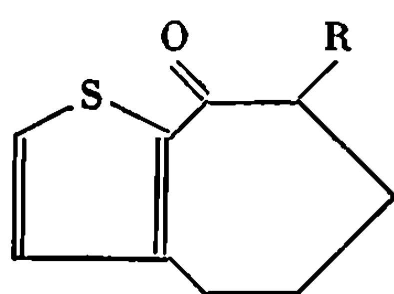
(X) $R = H, (CH_2)_3—C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$

(XI) $R = H, R' = (CH_2)_3—CH(CH_3)—COOH$

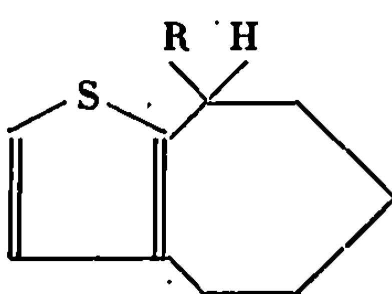
(XIII) $R = (CH_2)_3Cl, R' = H$

(XIV) $R = (CH_2)_3—C(CH_3)(COOC_2H_5)_2, R' = H$

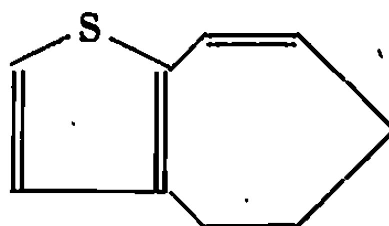
(XV) $R = (CH_2)_3—CH(CH_3)—COOH, R' = H$



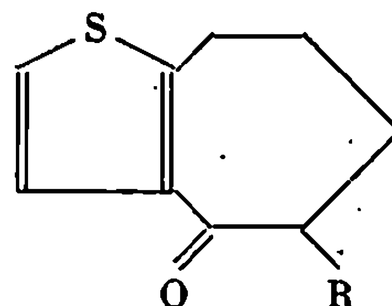
(VI) R = H
(XII) $R = CH_3$



(VII) R = H
(VIII) R = OH



(IX)



(XV) R = H
(XVII) $R = CH_3$

correspondant et après décarboxylation, l'acide α-méthyl γ-(thiényl-2) valérique (XV). Le chlorure de cet acide est cyclisé comme précédemment en oxo-4 méthyl-5 tétrahydro-5.6.7.8 (4 *H*) cyclohepta-[*b*] thiophène (XVII) avec un rendement de 40 %. La ramification a donc, dans ce cas, nettement favorisé la réaction de cyclisation.

Description des corps nouveaux obtenus.

(I) $C_7H_8O_2S$, $É_{14}$ 165°, paillettes incolores (éther de pétrole), F 59-59°,5 [F 61-62° [8]]. Amide correspondant C_7H_9OSN, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 116°,5.

(II) $C_7H_{10}OS$, $É_{10}$ 133°, d_4^{20} 1,114, n_D^{20} 1,5438, liquide mobile incolore. Phényluréthanne de (II), $C_{14}H_{15}O_2SN$, paillettes incolores (éther de pétrole), F 80°,5. α-naphtyluréthanne de (II), $C_{18}H_{17}O_2SN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 78°.

(III) C_7H_9ClS, $É_{18}$ 111°, d_4^{20} 1,155, n_D^{20} 1,5390, liquide incolore.

(IV) $C_{14}H_{20}O_4S$, $É_{18}$ 200°, d_4^{20} 1,106, n_D^{20} 1,4927, huile incolore; acide correspondant $C_{10}H_{12}O_4S$, cristaux incolores (benzène), F 127°.

(V) $C_9H_{12}O_2S$, $É_{18}$ 180°, aiguilles incolores (éther de pétrole), F 63°,5; amide correspondant $C_9H_{13}OSN$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 112°.

(VI) $C_9H_{10}OS$, $É_{17}$ 160°, d_4^{20} 1,195, n_D^{20} 1,5965, liquide mobile incolore. Dérivés de la cétone (VI) : oxime $C_9H_{11}OSN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 113°,5; dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{15}H_{14}O_4SN_4$, paillettes grenat (benzène-alcool), F_{inst} 228°.

(VII) $C_9H_{12}S$, $É_{18}$ 105°, liquide très mobile, d_4^{20} 1,051, n_D^{20} 1,5550 [déjà préparé par l'un de nous (²), n_D^{17} 1,5540].

(VIII) $C_9H_{12}OS$, paillettes incolores (éther de pétrole), F 98°.

(IX) $C_9H_{10}S$, $É_{18}$ 108-110°, liquide incolore très instable obtenu avec 10% de rendement (se polymérise très rapidement), d_4^{20} 1,102, n_D^{20} 1,5975.

(X) $C_{15}H_{22}O_4S$, $É_{17}$ 194°, huile incolore, d_4^{20} 1,088, n_D^{20} 1,4923; acide malonique correspondant $C_{11}H_{14}O_4S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 133°.

(XI) $C_{10}H_{14}O_2S$, $É_{18}$ 186°, liquide visqueux, n_D^{20} 1,5203; amide correspondant $C_{10}H_{14}OSN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 89°.

(XII) $C_{10}H_{12}OS$, $É_{17}$ 161°, huile incolore, d_4^{20} 1,151, n_D^{20} 1,5744; dinitro-2.4 phénylhydrazone : $C_{16}H_{16}O_4SN_4$, paillettes grenat (alcool), F_{inst} 188°,5. Cette cétone n'ayant pas donné d'oxime dans les conditions usuelles, semble présenter un empêchement stérique important dû à sa configuration spatiale.

(XIII) C_7H_9ClS, $É_{14}$ 101°, liquide incolore, d_4^{20} 1,152, n_D^{20} 1,5370.

(XIV) $C_{15}H_{22}O_4S$, $É_{18}$ 194-195°, huile jaune, d_4^{20} 1,097, n_D^{20} 1,4918; acide malonique correspondant $C_{11}H_{14}O_4S$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole, F 133°,5.

(XV) $C_{10}H_{14}O_2S$, $É_{17}$ 183°,5, huile jaune, d_4^{20} 1,111, n_D^{20} 1,5194; amide de cet acide $C_{10}H_{15}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 87°.

(XVI) $C_{10}H_{12}OS$, $É_{18}$ 157°,5, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,144, n_D^{20} 1,5744; dinitro-2.4 phénylhydrazone de cette cétone $C_{16}H_{16}O_4SN_4$, paillettes orangées (alcool), F_{inst} 193°.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(¹) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 683.
(²) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1152.
(³) E. Campaigne et W. C. Mc Carthy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4466.
(⁴) E. V. Brown et J. A. Blanchette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3414.
(⁵) P. Cagniant et G. Merle, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

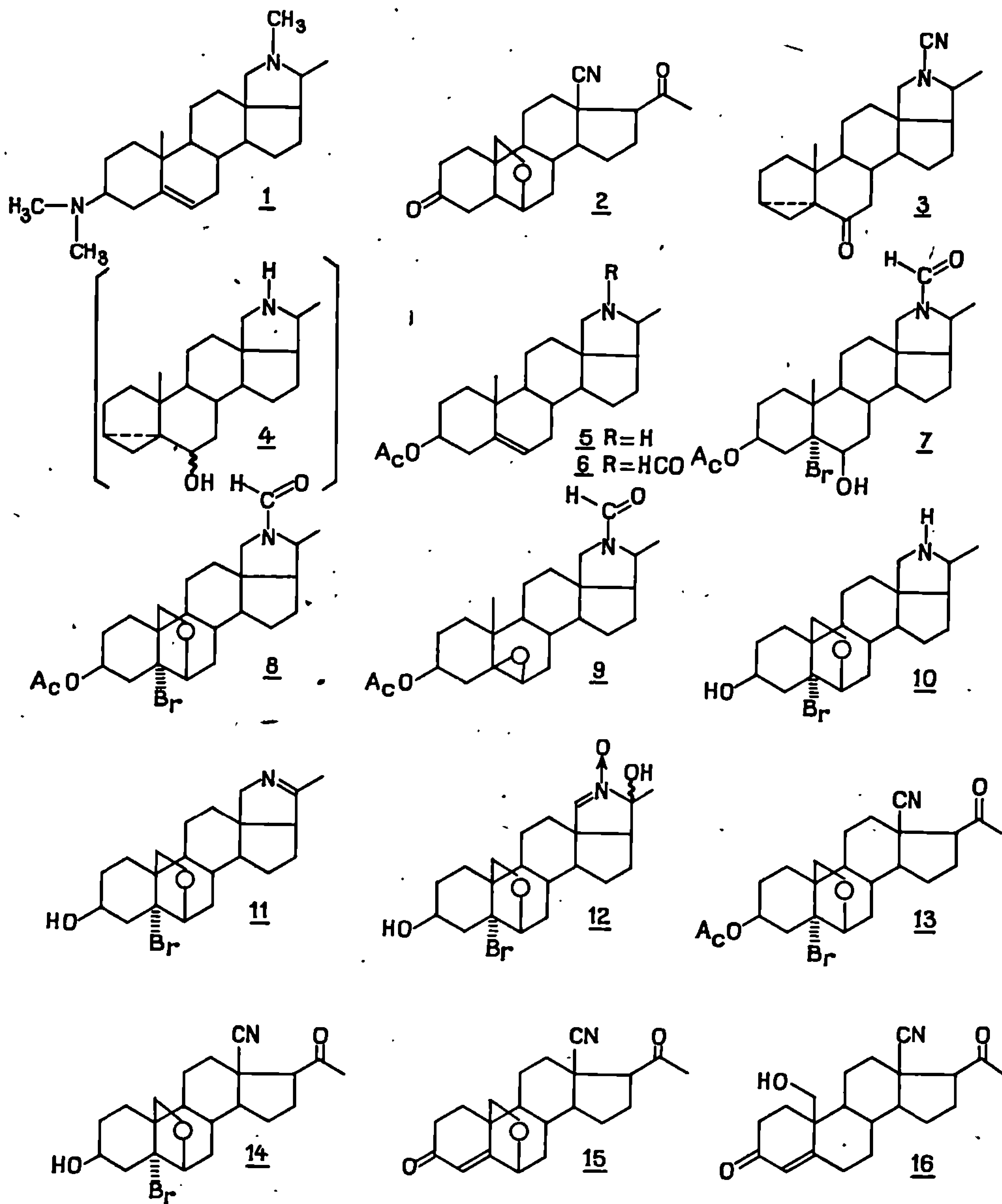
(*Laboratoire de Chimie organique, C. S. U. de Metz, Ile du Saulcy, Metz, Moselle.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (1). *Préparation de stéroïdes substitués en 18 et en 19 à partir de la conessine. Synthèse de la nor-18 cyano-13β hydroxy-19 progestérone.* Note (*) de MM. **Georges Roblot** et **Xavier Lusinchi**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La publication par Barton, Hesse, O'Brien et Pechet (2) d'un Mémoire sur la synthèse de dérivés stéroïdiques substitués en 18 et en 19 nous incite à décrire, dans une Communication préliminaire, une synthèse partielle de la nor-18 cyano-13 β hydroxy-19 progestérone, 16, que nous avons effectuée à partir de la conessine, 1, alcaloïde principal des écorces des *Holarrhena*.

Le principe d'une telle synthèse, associant à un procédé efficace de dégradation du cycle pyrrolidinique de la conessine (3), une cyclisation radicalaire en présence de tétracétate de plomb et d'iode pour introduire une fonction sur le méthyle 19 (4) a été précédemment exposé au sujet d'une préparation effectuée dans ce laboratoire (5) de l'oxydo-6β,19 nor-18 cyano-13β prégnane-5α dione-3.20, 2. La présente synthèse utilise, pour l'introduction d'un hydroxyle en 19 avec le système céto-3 Δ-4 de la progestérone, une suite de réactions dont les étapes principales sont décrites dans un ensemble de publications de l'équipe de recherche de la C. I. B. A. (6).

La N-déméthyl N-cyano cyclo-3α,5α conanone-6, 3, préparée à partir de la conessine selon Hora et Cerny (7) est réduite dans le tétrahydrofuranne par l'hydrure d'aluminium-lithium (8). Il se forme vraisemblablement, à côté d'une fonction hydroxyle en 6, une gem-diamine, résultant de la réduction de la cyanamide, qui est hydrolysée au contact de l'eau au cours de l'isolement. Le produit obtenu, 4, est directement transposé dans l'acide acétique en présence d'acide sulfuriquc (9) pour conduire à l'O-acétyl nor-latifoline, 5, F 163-165°, $[\alpha]_D^{20}$ —35° ($c = 1$). La fonction amine secondaire est protégée par formylation, O-acétyl N-formyl nor-latifoline, 6, F 178-180°, $[\alpha]_D^{20}$ + 32° ($c = 0,8$). La bromhydrine 7 est préparée par action de la N-bromoacétamide en présence d'acide perchlorique dans un mélange de dioxanne et d'eau (10), O-acétyl N-formyl bromo-5α hydroxy-6β dihydro-nor-latifoline, 7, F 173-175° (déc.), $[\alpha]_D^{20}$ — 3° ($c = 1$). La cyclisation de la bromhydrine 7, pour conduire à l'O-acétyl N-formyl bromo-5α oxydo-6β,19 dihydro-nor-latifoline, 8, F 229-230° (déc.), $[\alpha]_D^{20}$ + 46° ($c = 0,9$), a été effectuée par action, dans le benzène, du tétracétate de plomb en présence d'iode, la température étant maintenue entre 5 et 10°. A la température du reflux, condition généralement employée pour cette réaction (6c), on constate la formation, à côté de l'éther cyclique 8, de l'époxyde 9, O-acétyl N-formyl oxydo-5 β, 6β dihydro-nor-latifoline, F 174-175°, $[\alpha]_D^{20}$ + 51° ($c = 0,9$). Ce même composé a été obtenu par action de l'acétate de potassium dans le méthanol



sur la bromhydrine 7. La fonction amine secondaire de l'hétérocycle est libérée par hydrolyse alcaline. La bromo-5α oxydo-6β,19 dihydro-nor-latifoline obtenue, 10, F 256-259° (déc.), $[\alpha]_D^{20}$ + 2° (c = 0,6), est traitée selon la méthode de Ruschig [11] pour conduire à l'imine 11, bromo-5α hydroxy-3β oxydo-6β, 19 N-déméthyl-conanène-20 (N), F 252-254° (déc.), $[\alpha]_D^{20}$ — 2°,5 (c = 1,6). L'imine 11 est ensuite oxydée par un excès d'acide *p*-nitroperbenzoïque dans le chlorure de méthylène [3]. L'α-hydroxynitrone formée 12 [12], bromo-5α oxydo-6β,19 N-déméthyl N-oxydo-conanène-18 (N) diol-3β, 20ξ, F 201-202° (déc.), $[\alpha]_D^{20}$ — 19° (c = 1), est déshydratée par l'anhydride acétique à 95° pour conduire au céto-nitrile 13, acétoxy-3β

bromo-5α oxydo-6β,19 nor-18 cyano-13β prégnanone-20, F 238-241° (déc.) $[\alpha]_D^{20}$ +4°,6 ($c = 1$). Après hydrolyse alcaline de l'ester acétique en 3, pour conduire à la bromo-5α oxydo-6β,19 nor-18 cyano-13β prégnanol-3β one-20, 14, F 233-234°, $[\alpha]_D^{20}$ 0° ($c = 1$), une oxydation chromique par la méthode de Jones, suivie de l'action de l'acétate de sodium dans le méthanol ([6c]) conduit à l'oxydo-6β,19 nor-18 cyano-13β prégnène-4 dione-3.20, 15, F 264°, $[\alpha]_D^{20}$ −67° ($c = 1$). L'hydrogénolyse de l'éther allylique par le zinc dans l'acide acétique ([6b]) conduit enfin à la nor-18 cyano-13β hydroxy-19 progestérone, 16, F 203-204°, $[\alpha]_D^{20}$ +145° ($c = 0,7$).

La structure des produits décrits est établie sur leurs filiations chimiques, la conformité des analyses élémentaires et des données spectrales (infrarouge, ultraviolet, masse et R. M. N.). Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés dans le chloroforme.

Cette synthèse aboutit aux premiers dérivés substitués à la fois sur les carbones 18 et 19 d'une hormone naturelle. Il est à remarquer que le produit final obtenu avec deux fonctions différentes sur ces carbones apparaît comme une matière de départ de choix pour la synthèse de progestérones diversement substituées sur les carbones 18 et 19.

(*) Séance du 27 mai 1968.

(1) Alcaloïdes stéroïdiques LXXV; J. PARELLO et X. LUSINCHI, *Tetrahedron* (sous presse).

(2) D. H. R. BARTON, R. H. HESSE, R. E. O'BRIEN et M. M. PECHET, *J. org. Chem.*, 33, 1968, p. 1562.

(3) M. M. JANOT, X. LUSINCHI et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1566; MM. JANOT, X. LUSINCHI, L. LABLER et R. GOUTAREL, *Ibid.*, 1966, p. 3276.

(4) K. HEUSLER et J. KALVODA, *Angew. Chem.* (Ed. Int.), 3, 1964, p. 525.

(5) X. LUSINCHI et G. ROBLOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3498.

(6) (*a*) H. UEBERWASSER, K. HEUSLER, J. KALVODA, CH. MEYSTRE, P. WIELAND, G. ANNER et A. WETTSTEIN, *Helv. chim. Acta*, 46, 1963, p. 344. (*b*) J. KALVODA, K. HEUSLER, G. ANNER et A. WETTSTEIN, *Ibid.*, 46, 1963, p. 1017. (*c*) J. KALVODA, K. HEUSLER, H. UEBERWASSER, G. ANNER et A. WETTSTEIN, *Ibid.*, 46, 1963, p. 1361.

(7) J. HORA et V. CERNY, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 26, 1961, p. 2217.

(8) V. CERNY, L. DOLEJS et F. ŠORM, *Coll. Czecholov. Chem. Comm.*, 29, 1964, p. 1591.

(9) V. CERNY, A. KASAL et F. ŠORM, *Coll. Czecholov. Chem. Comm.*, 31, 1966, p. 1572.

(10) C. DJERASSI, *Steroid reactions*, Holden-Day, San Francisco, 1963, p. 606.

(11) F. BUZETTI, W. WICKI, J. KALVODA et O. JEGER, *Helv. chim. Acta*, 42, 1959, p. 388.

(12) X. LUSINCHI, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 177.

(*C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'époxydo-tétrahydrofurannes optiquement actifs.* Note de Mlle **Jeanine Cléophax**, M. **Stephan Dor Géro** et Mlle **Anne-Marie Sepulchre**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les époxydo-tétrahydrofurannes (IV) et (V) ont été préparés par deux voies différentes. Dans les deux cas, un seul stéréoisomère (époxydo *cis* par rapport au substituant en C-2) a été formé.

Il est connu que des substances alkylantes bifonctionnelles peuvent avoir des propriétés cytostatiques [(2), (3)].

Jusqu'à présent, aucun agent alkylant contenant un noyau tétrahydrofuranne n'a été signalé. Nous décrivons dans cette Note la préparation de dérivés optiquement actifs du tétrahydrofuranne portant deux fonctions alkylantes.

Le déplacement sélectif dans des systèmes *cis*-sulfonyloxy furanoïdes par des nucléophiles tels que les ions iodure (4) et azide [(1), (5)] a été récemment rapporté. Il était intéressant d'examiner si ce type de déplacement pouvait être étendu au système (I) en utilisant comme nucléophile l'ion benzoate dans la N, N-diméthylformamide. Si des conditions peuvent être définies pour remplacer seulement un des groupes sulfonyloxy par l'ion benzoate, le *trans* benzoyloxy-tosyloxy-tétrahydrofuranne (II) pourra conduire à l'époxyde (III).

Quand le di-O-tosylate (I) (4) est traité par le benzoate de sodium dans la N, N-diméthylformamide, à 120°, pendant 1 h, la chromatographie en couche mince indique, dans le mélange réactionnel, la présence d'un nouveau produit majeur à côté d'une faible quantité du di-O-tosylate (I) de départ. Le benzoyloxy-(4 S) benzoyloxyméthyl-(2 S) tosyloxy-(3 S) tétrahydrofuranne (II) est isolé sous forme de cristaux incolores avec un rendement de 65 %; F 65-67°, $[\alpha]_D^{23} + 60°$ ($c = 1$, $CHCl_3$) ($C_{20}H_{24}O_8S$, calculé %, C 62,90; H 4,87; S 6,45; trouvé %, C 62,61; H 4,98; S 6,73).

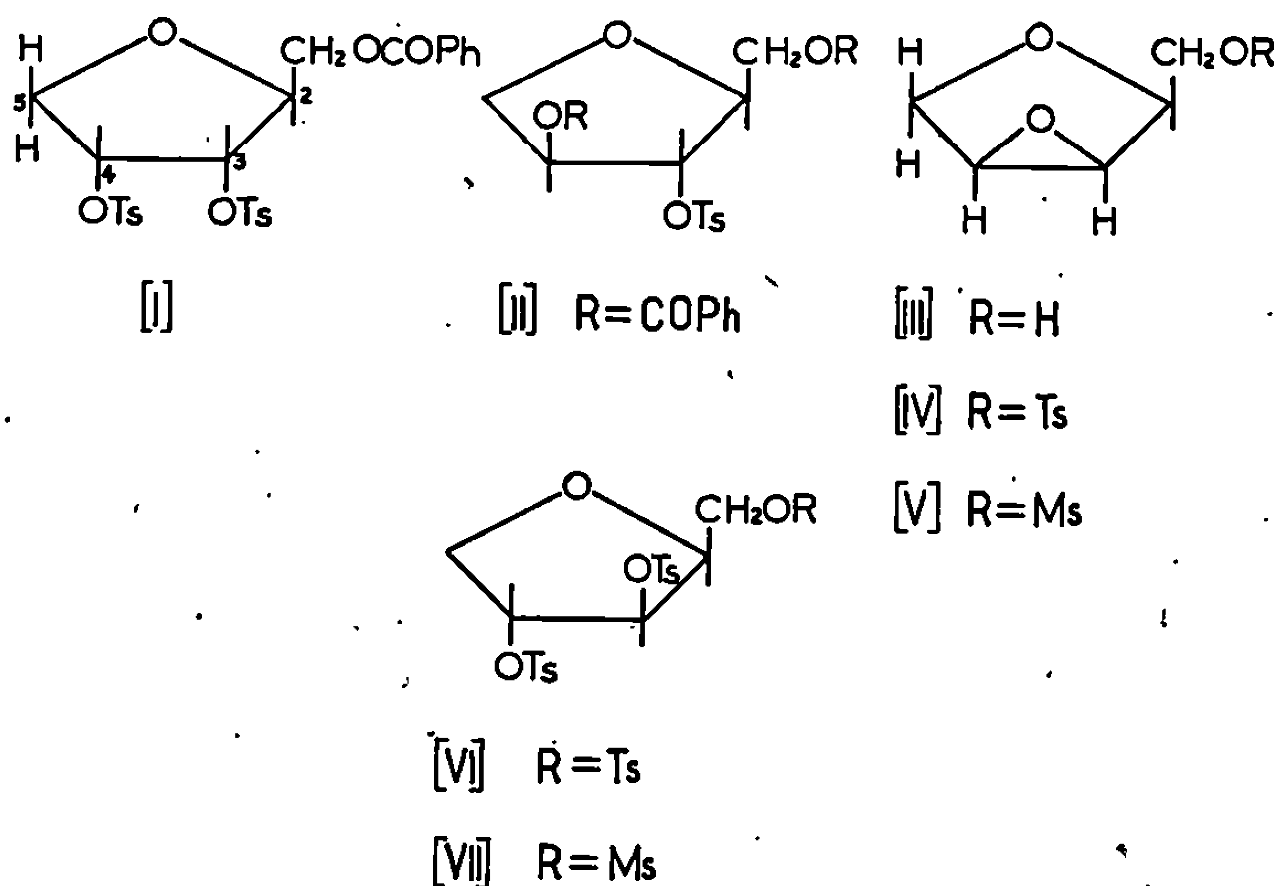
Lorsque la température et le temps de réaction sont augmentés, on remarque la formation d'autres produits, ce qui montre bien l'importance du maintien des conditions spécifiques de la réaction. On présume que le déplacement a lieu sur le C-4 plutôt que sur le C-3 à cause de l'encombrement stérique du groupe porté par C-2. Mais, même si le déplacement s'était fait sur C-3, la formation de l'époxyde à l'étape suivante ne serait pas affectée. La disposition *trans* des groupes benzoyloxy et tosyloxy dans le composé (II) est confirmée par son spectre de R. M. N. Lors de la conversion du *cis* di-O-sulfonate (I) en benzoyloxy-(4 S) benzoyloxyméthyl-(2 S) tosyloxy-(3 S) tétrahydrofuranne (II), le signal complexe correspondant à deux protons (C-3 et C-4), centré à 5,2 τ, dans le spectre de (I) est remplacé par un quartet distinct correspondant à un proton (C-3)

et un multiplet correspondant à un seul proton (C-4), centrés à 4,9 τ et 4,62 τ respectivement; ces données sont en accord avec la structure (II).

Le traitement de (II) par le méthylate de sodium en solution méthanolique conduit à l'époxyde (III) (Rdt 58 %) qui est converti en son tosylate (IV), F 99-101°, $[\alpha]_D + 41°$ ($c = 0,9$; $CHCl_3$) ($C_{12}H_{14}O_5S$, calculé %, C 53,33; H 5,22; S 11,85; trouvé %, C 53,18; H 5,28; S 11,80).

Les spectres de masse et de R. M. N. confirment la structure oxydo-(3 R), (4 S) tosyloxyméthyl-(2 S) tétrahydrofuranne indiquée pour (IV).

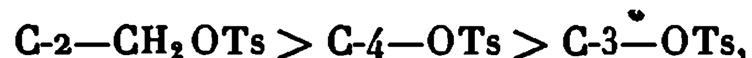
Une autre méthode pour la synthèse de (IV) utilise la réaction de désulfonylation alcaline par le méthylate de sodium du tri-O-tosylate (VI). Des dérivés *trans* di-O-sulfonates sur des noyaux pyranose [(7), (8)] ou



cyclitol (9) avaient conduit aux époxydes par traitement par le méthylate de sodium. Le mécanisme proposé pour cette réaction procéderait par rupture de la liaison soufre-oxygène d'un des groupes sulfonyloxy par un déplacement nucléophile du type S_N2_S [(10), (11)], suivie par la formation du cycle époxyde. Nous avons appliqué cette réaction au tri-O-sulfonyloxy tétrahydrofuranne (VI) (6).

Le traitement du tri-O-tosylate (VI) par 2,2 moles de méthylate de sodium dans le méthanol à reflux, pendant 3,5 h, a permis d'isoler un produit cristallisé : F 99-101°, $[\alpha]_D + 41°$ ($c = 1,05$; $CHCl_3$) (Rdt 63 %) qui a été identifié à l'époxyde (IV) préparé précédemment par traitement alcalin du *trans* benzoyloxy-tosyloxy-tétrahydrofuranne II suivi de la tosylation.

En considérant l'ordre de réactivité anticipé des groupes sulfonyloxy dans le trisulfonate (VI) :



$$\text{C-2—CH}_2\text{OTs} > \text{C-4—OTs} > \text{C-3—OTs},$$

la formation stéréospécifique de l'époxyde (IV) est vraiment surprenante.

Ce résultat n'est compatible qu'avec la formation initiale d'un anion oxygéné par attaque nucléophile (S_N2_S) sur le tosylate en 3 le plus encombré stériquement dans une conformation « enveloppe ». La détosylation du tosylate « endo » encombré dans le di-O-sulfonyl-2.5 dianhydro-1.4 : 3.6 D glucitol avait été attribuée antérieurement par Cope et Shen ([10]) à une migration intermoléculaire du groupe tosyle. Une « *trans*-tosylation » intramoléculaire catalysée par une base a aussi été postulée récemment [([12]), ([13])].

Pour établir si la formation de l'époxyde (IV) pouvait être due à une migration intramoléculaire du groupe sulfonyloxy de C-3—OTs à C-2—CH_2OTs dans (VI) après détosylation du tosylate primaire, un tri-O-sulfonate mixte (VII) a été préparé ([14]). Lorsque le mésyloxyméthyl-2 *trans* di-O-tosylate (VII) est traité suivant les mêmes conditions que celles décrites pour le tri-O-tosylate (VI), le dérivé (V) est obtenu avec un rendement de 58 %, F 89-91°, $[\alpha]_D + 44°$ ($c = 0,9$, $CHCl_3$) ($C_6H_{10}O_5S$, calculé %, C 37,12; H 5,19; S 16,48; trouvé %, C 37,11; H 5,47; S 16,81). Les spectres de masse et de R. M. N. sont en parfait accord avec cette structure. Dans cette réaction, il n'a pas été détecté de traces de l'oxydo-(3 R), (4 S) tosyloxy-(2 S) tétrahydrofuranne (IV) par chromatographie en couche mince, et ceci permet d'éliminer l'hypothèse d'une migration intramoléculaire du tosyle.

La stéréochimie de l'époxyde (V) a été confirmée par préparation du même époxyde par une suite de réactions identique à celle utilisée pour le dérivé (IV) : préparation de l'époxyde (III) suivie de mésylation.

L'étude du modèle moléculaire du tri-O-tosylate (VI) montre que la molécule tétrahydrofurannique est un assemblage compact de groupes tosyles. L'interaction gauche ([15]) entre le C-2—CH_2OTs et le C-3—OTs doit être particulièrement grande et forcer la molécule à prendre une conformation demi-chaise. Par conséquent, la détosylation préférentielle du C-3—OTs pourrait être reliée à la conformation demi-chaise où le C-3—OTs est le plus accessible. Ce point est pour l'instant à l'étude ([16]).

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) 11e Communication sur les déplacements en série tétrahydrofurannique. 10e communication : J. Cléophax, J. Hildesheim, A. M. Sépulchre et S. D. Géro, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 720.

(2) A. Loveless, *Genetic and allied effects of alkylations agents*, Butterworths, Londres 1966.

(3) G. P. Wheeler, *Federation Proceedings*, 26, 1967, p. 885.

(4) J. Cléophax, J. Hildesheim et S. D. Géro, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4111.

(5) J. Cléophax, J. Hildesheim, R. E. Williams et S. D. Géro, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(6) J. Cléophax, J. Hildesheim et S. D. Géro, *Comptes rendus*, 267, série C, 1967, p. 257.

(7) A. J. Dick et J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 79.

(8) F. H. Newth, *Quart. Rev.*, 13, 1959, p. 30.

(9) S. J. Angyal et P. T. Gilham, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3691.

(10) A. C. Cope et T. Y. Shen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5912.

(11) C. A. BUNTON et Y. F. FREI, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1872.
(12) B. S. BRIMACOMBE et L. C. N. TUCKER, *Chem. Comm.*, 1966, p. 903.
(13) K. ANNO et N. SENO, *Carbohydrate Res.*, 2, 1966, p. 338.
(14) Résultats non publiés.
(15) R. U. LEMIEUX et J. W. LOWN, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 813.
(16) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique auprès du Premier Ministre, Comité de Biologie moléculaire, Convention n° 67-01-092.

(Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux exemples de non équivalence magnétique d'énantiomères en milieu chiral.* Note (*) de M. **Jean-Paul Guetté**, Mme **Liliane Lacombe** et M. **Alain Horeau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Certaines méthodes de détermination de la pureté optique utilisent la résonance magnétique nucléaire : Raban et Mislow ([1]) ont proposé une méthode basée sur le dosage des diastéréoisomères formés par combinaison du mélange d'antipodes avec un énantiomère auxiliaire pur. De leur côté, Pirkle et coll. ([2]) ont montré que les spectres R. M. N. des deux antipodes d'un alcool en solution dans un solvant chiral ne sont pas identiques, ce qui permet leur identification ([3]) et leur dosage ([4]). Un phénomène analogue a été mis en évidence en utilisant, non plus un solvant chiral, mais des molécules solvatantes chirales en solution dans un solvant non chiral [exemple : la cocaïne ([5]) ou des sulfoxydes optiquement actifs ([6]) solvatant des carbinols secondaires arylaliphatiques en solution dans $CDCl_3$ ou CCl_4].

Si, dans ce qui précède, on examine la nature des forces mises en jeu pour maintenir les centres asymétriques antagonistes dans des configurations relatives suffisamment stables, on constate que ces forces sont covalentes dans les diastéréoisomères de Mislow; elles sont dues à des liaisons hydrogènes dans le cas des expériences de Pirkle ou de Jochims ([5]). Ces faits nous ont amenés à nous demander si un autre type de force, par exemple des liaisons électrovalentes, ne pourrait pas conduire à des résultats semblables; nous avons donc étudié en spectrographie R. M. N. des solutions contenant des quantités stœchiométriques de base et d'acide chiraux dans des solvants non chiraux.

Considérons un acide $A_D + A_L$. Si on le salifie sans solvant par une base optiquement pure B_D, on obtient des sels diastéréoisomères : A_LB_D et A_DB_D dont l'existence est la base de la principale méthode de dédoublement des antipodes optiques. Quand on met ce mélange en solution, deux situations extrêmes sont possibles *a priori* :

1° Si les sels ne sont pas dissociés, on observera les spectres des sels diastéréoisomères analogues à ceux des composés diastéréoisomères covalents de Mislow et donc une différenciation des signaux correspondant à la fois à A et à B.

2° Si, au contraire, les sels sont complètement dissociés, il n'existe alors aucune interaction diastéréoisomère entre A et B, et, dans ce cas, les spectres des sels ne feront apparaître aucune différenciation aussi bien pour les signaux des antipodes de A que pour ceux de B. C'est effectivement ce que nous avons observé dans des solvants très ionisants comme le diméthylsulfoxyde ou la pyridine.

$$\begin{array}{ccc} & CH_3\ (2) & \\ & | & \\ C_6H_5 - & C & - CO_2H \\ & | & \\ & H\ (1) & \\ & (I) & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CH_3\ (4) & \\ & | & \\ C_6H_5 - & C & - NH_2 \\ & | & \\ & H\ (3) & \\ & (II) & \end{array}$$

	Solvant.	H (1). δ.	H (1). Δδ.	H (2). δ.	H (2). Δδ.	H (3). δ.	H (3). Δδ.	H (4). δ.	H (4). Δδ.
1. $A_L + A_D + 2\,B_D$	C D Cl_3	3,10	4,3	1,12	2,25	3,82	0	1,24	0
2. $A_L + A_D + 2\,B_D$	C D Cl_3 + C_6H_6	3,15	4,5	1,18	2,5	3,81	0	1,23	0
3. $2\,A_D + B_D + B_L$.......	C D Cl_3	3,22	0	1,18	0	3,72	4	1,18	–
4. $2\,A_D + B_D + B_L$.......	C D Cl_3 + C_6H_6	3,23	0	1,20	0	3,68	5	1,18	1,3
5. $A_D + A_L + B_D + B_L$.......	C D Cl_3	3,2	0	1,20	0	3,72	0	1,22	0

Les spectres R. M. N. ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre « Varian » H. A. 100, la référence interne étant le T. M. S. [δ (p. p. m.) : déplacement chimique moyen; Δδ (Hz) : différence de déplacement chimique entre les signaux des deux antipodes].

Dans un solvant non ionisant, la situation est intermédiaire, comme nous allons le voir : examinons le cas de l'acide hydratropique (I) et de l'α-phényléthylamine (II). Si, dans le chloroforme deutéré, on mélange l'acide racémique et l'amine optiquement pure, on observe un dédoublement seulement pour les signaux de l'acide (on peut d'ailleurs s'en assurer par double résonance).

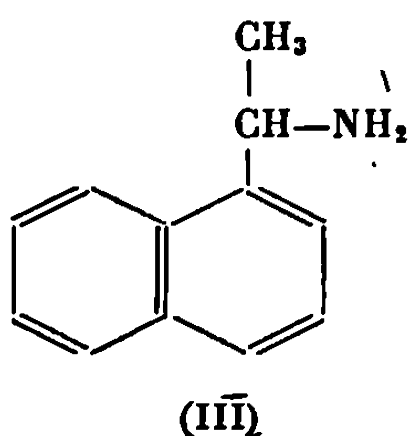
Dans le tableau, expérience n° 1, on constate en effet, dans ce cas, pour les protons numérotés 1 et 2 de l'acide, des Δδ respectivement de 4,3 et de 2,25 Hz. Aucun dédoublement n'est visible pour les protons de l'amine numérotés 3 et 4. Si, par contre, comme dans l'expérience n° 3, on mélange l'acide optiquement pur et l'amine racémique, on n'observe un dédoublement que pour les signaux de l'amine : $\Delta\delta = 4$ Hz pour le proton 3. Ce fait démontre l'absence de composés diastéréoisomères stables en solution et établit que l'échange entre les acides A_D et A_L et la base B_D est très rapide : en effet, dans le cas contraire, les signaux dus à B_D devraient être différenciés suivant que B_D est associé à A_D ou A_L; puisque ces échanges sont très rapides, trois espèces d'agrégats sont possibles en solution dans $CDCl_3$ dans le cas de l'expérience (I), et l'on peut les schématiser de la manière suivante :

$$\begin{array}{ccc} & B_D & \\ B_D & A_L & B_D \\ & B_D & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & B_D & \\ B_D & A_D & B_D \\ & B_D & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & A_L & \\ A_D & B_D & A_D \\ & A_L & \end{array}$$

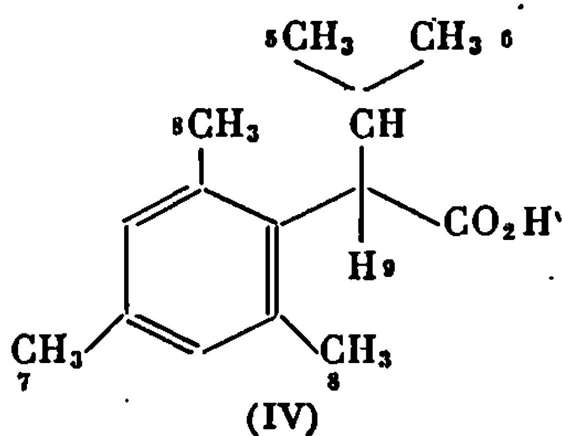
A_D est solvaté par B_D, et A_L est solvaté par B_D. Les signaux de A_D et A_L sont donc différents. Par contre, du fait de l'échange rapide, B_D ne voit qu'un environnement moyen $A_D + A_L$, et ne doit donc donner qu'un seul signal (même si l'acide est partiellement dédoublé et que A_D et A_L ne sont pas en quantités égales). Cette hypothèse est confirmée par le fait que le spectre en solution dans $CDCl_3$ du mélange de l'acide racémique et de l'amine racémique ne montre aucun dédoublement (expérience n° 5).

Les acides que nous avons utilisés possèdent des groupements susceptibles de donner des signaux suffisamment simples et interprétables. Pour une stœchiométrie de 1/1, la valeur moyenne des différences de déplacements observés est de l'ordre de 3 à 6 Hz (à 100 MHz).

Nous donnerons ici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus à l'aide de divers acides. L'amine auxiliaire est l'α-naphtyléthylamine (III).



(III)



(IV)

Dans le cas de l'acide (IV), on peut observer des différences de déplacements chimiques pour des protons éloignés du centre asymétrique ($\Delta\delta H_5$: 2 Hz; $\Delta\delta H_6$: 3 Hz; $\Delta\delta H_7$: 4,2 Hz; $\Delta\delta H_8$: 6,3 Hz; $\Delta\delta H_9$: 2 Hz). Pour les autres acides, nous ne mentionnerons que les protons pour lesquels on observe la valeur de $\Delta\delta$ maximale (proton benzylique de l'acide tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-1, $\Delta\delta$: 6 Hz; méthyle de l'acide atrolactique, $\Delta\delta$: 3 Hz).

La présence de groupements aromatiques dans la molécule d'acide n'est pas indispensable. Ainsi, nous avons pu observer des $\Delta\delta$ pour les signaux d'acides aliphatiques salifiés par l'amine (III) (méthyle *cis* de l'acide diméthyl-2.2 cyclopropane carboxylique $\Delta\delta$: 2,5 Hz; gem-diméthyl de l'acide menthoxyacétique $\Delta\delta$: 3 et 4 Hz; gem-diméthyl de l'acide camphresulfonique $\Delta\delta$: 4,7 et 2,5 Hz).

Nous avons également étudié les spectres R. M. N. de quelques phtalates acides d'alcools racémiques salifiés par une amine optiquement pure. Là encore, les signaux des deux antipodes d'alcool apparaissent à des champs différents (proton benzylique du phtalate acide de diméthyl-2.2 indanol-1, $\Delta\delta$: 6 Hz; proton benzylique du phtalate acide du méthylphénylcarbinol, $\Delta\delta$: 6 Hz; méthyle du phtalate acide de méthyl-2 tétralol-1, $\Delta\delta$: 1 Hz).

Ces dernières expériences nous paraissent particulièrement intéressantes, car elles montrent qu'il est ainsi possible de suivre aisément le dédouble-

ment d'un alcool (habituellement réalisé par l'intermédiaire de son phtalate acide).

Plus généralement, nous pensons que cette méthode pourra fournir une technique très rapide pour évaluer la pureté optique d'un acide ou d'une amine et nous nous proposons d'étudier systématiquement les facteurs susceptibles d'améliorer la différenciation des signaux correspondant à chaque antipode. En particulier, nous avons l'intention d'étudier l'influence de la température, du solvant et de la dilution.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) M. Raban et K. Mislow, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4249.
(2) W. H. Pirkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1837; T. G. Burlingame et W. H. Pirkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4294.
(3) W. H. Pirkle et S. D. Beare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5485.
(4) W. H. Pirkle et T. G. Burlingame, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4039.
(5) J. C. Jochims, G. Taigel et A. Seeliger, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1901.
(6) F. A. L. Anet, L. M. Sweeting, T. A. Whitney et D. J. Gram, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2617.

(Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et l'étude de catalyseurs solides basiques.* Note (*) de MM. **Byouk Blouri, Joussef Arbab Zadeh** et **Paul Rumpf**, présentée par M. Henri Normant.

Préparation d'un catalyseur alcalin très actif, par imprégnation d'alumine avec une solution de sodium dans l'ammoniac liquide. Vis-à-vis de l'isomérisation des monooléfines, en régime continu, l'activité du catalyseur reste constante en présence de gaz neutres, mais baisse progressivement en présence d'ammoniac. Une température élevée rend le catalyseur moins actif, mais insensible aux bases.

Pour l'isomérisation des monooléfines aliphatiques en milieu hétérogène et en régime discontinu, Pines et coll. [(1), (2)] ont préparé des catalyseurs alcalins par dispersion mécanique de sodium fondu sur de l'alumine en poudre. Nous avons obtenu un catalyseur basique encore plus actif en imprégnant de l'alumine granulée avec une solution de sodium dans l'ammoniac liquide.

L'alumine pure, de surface 350 cm^2/g, est desséchée pendant 24 h, à 550°, dans un courant d'azote de qualité U (exempt d'humidité et d'oxygène) et refroidie ensuite à — 60°.

Le sodium est dissous à — 39° dans un volume d'ammoniac liquide égal au volume apparent de l'alumine granulée qui est introduite dans cette solution brassée par un agitateur magnétique. Après évaporation de l'ammoniac, le catalyseur est placé dans un petit réacteur tubulaire en quartz (longueur : 30 cm; diamètre intérieur : 1 cm). Le volume du catalyseur a été de 5 cm^3, le reste du réacteur étant rempli de quartz bien desséché.

Toutes les opérations sont réalisées selon la technique de protection par un gaz inerte (azote), mise au point pour la manipulation des composés organométalliques très sensibles à l'humidité et à l'oxygène : l'emploi d'une boîte à gants aurait entraîné de sérieuses difficultés.

Isomérisation en présence d'azote. — Sur le tableau ci-joint nous avons rassemblé quelques résultats d'isomérisation du butène-1 et de l'heptène-1, effectués en présence d'alumine pure ou de la même alumine contenant 5 % de sodium. Pour tous les essais, le débit de l'azote a été 0,17 mole/h et celui de l'oléfine, 0,034 mole/h. Les mélanges obtenus ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions opératoires déjà décrites (3).

On constate que, jusqu'à 120°, l'alumine contenant 5 % de sodium est beaucoup plus active que l'alumine pure. A basse température (essai 7, à 20°), avec l'alumine alcaline on a la stéréospécificité la plus élevée : le rapport butène-2 *cis*/butène-2 *trans* atteint environ 5.

A 250°, pour le butène-1, l'activité des deux catalyseurs est identique. Mais à 480°, l'alumine alcaline recouverte de sodium devient moins isomé-

Isomérisation du butène-1 et de l'heptène-1.

Gaz porteur : azote.

Catalyseur		Alumine pure.						Alumine + 5 % de sodium.					
Température de réaction (°C)		20.	40.	80.	120.	250.	480.	20.	40.	80.	120.	250.	480.
Composition centésimale du mélange d'oléfines après isomérisation.	Butène-1	90,0	57,9	31,8	31,5	22,2	23,9	47,6	28,6	24,4	18,6	22,1	30,8
	» -2 *cis*	6,6	30,7	33,1	26,3	32,5	27,4	43,4	55,6	45,7	42,0	34,0	32,1
	» -2 *trans*	3,3	11,2	34,9	42,1	45,1	33,4	8,8	15,6	29,7	39,3	43,8	37,0
	Isobutène	–	–	–	–	–	15,0	–	–	–	–	–	–
	Heptène-1	–	–	–	11,7	14,9	–	–	–	–	2,2	3,9	8,8
	» -2 *cis*	–	–	–	21,1	21,1	–	–	–	–	13,4	15,7	17,1
	» -2 *trans*	–	–	–	57,0	41,6	–	–	–	–	34,4	34,5	27,2
	» -3 *cis*	–	–	–	2,2	6,1	–	–	–	–	10,7	11,2	14,8
	» -3 *trans*	–	–	–	7,8	16,1	–	–	–	–	39,0	34,3	31,2
N° de l'essai		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

risante, tandis que l'alumine pure agit, à la fois, en déplaçant davantage la double liaison et en ramifiant la chaîne. En raison du nombre très élevé des constituants des mélanges résultant de l'isomérisation de l'heptène-1 à 480° sur alumine pure, leur analyse n'a pas été possible. Rappelons qu'une alumine renfermant 1 % de soude n'a aucune action isomérisante ni ramifiante, même à cette température.

Isomérisation en présence d'ammoniac. — *a.* Avec l'alumine pure, pour des températures allant jusqu'à 250° il n'y a *aucune isomérisation* du butène-1 ou de l'heptène-1 en présence d'ammoniac. A 480°, on constate une isomérisation de l'ordre de 20 % de l'oléfine mise en réaction.

b. Avec de l'alumine contenant 5 % de sodium, il y a tout d'abord une isomérisation *identique en présence d'ammoniac ou d'azote*, mais dans le premier cas l'activité du catalyseur décroît peu à peu et après 5 h de marche en continu, le taux d'heptène-1 non transformé ne descend pas au-dessous de 39 %. Après avoir été chauffé pendant 1 h à 480°, en présence d'azote ou d'ammoniac, le catalyseur alcalin devient inactif aux températures inférieures à 250°, mais conserve son activité à haute température en présence des gaz neutres ou alcalins : l'isomérisation de l'heptène-1 sur ce catalyseur à 480°, en présence d'ammoniac, fournit un mélange où le taux d'α-oléfine est seulement de 13,3 %.

Discussion. — La grande activité, en milieu hétérogène, de notre catalyseur basique peut être attribuée à l'action du sodium métallique, extrêmement divisé sur l'alumine. Après neutralisation des centres acides de l'alumine pure par une fraction du métal alcalin, le reste du sodium divisé provoque l'isomérisation de l'oléfine.

La prédominance du butène-2 *cis* dans les mélanges, notamment à basse température (dans l'essai 1, le rapport *cis/trans* atteint 5) avait déjà été signalée par d'autres auteurs [(1), (4)].

En présence d'ammoniac, et notamment à des températures relativement élevées, le sodium métallique se transformerait en amidure moins actif.

A haute température, avec ou sans ammoniac, le sodium réagirait avec l'alumine, en créant des centres actifs basiques. On obtiendrait ainsi un catalyseur moins actif que le sodium supporté par de l'alumine, mais en revanche insensible à l'action de l'ammoniac.

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) W. O. Haag et H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 387.
(2) H. Pines, *Advances in Catalysis*, 12, 1960, p. 118.
(3) B. Blouri, J. E. Fauvet et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1855.
(4) Sh. Bank, A. Schriesheim et Ch. A. Rowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3244.

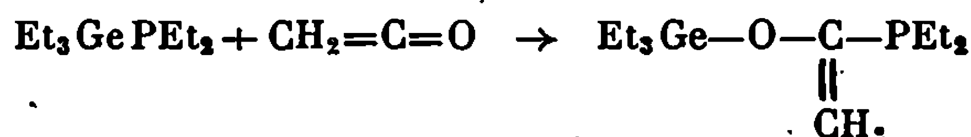
(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des aldéhydes sur la diéthyl (triéthylgermyl) phosphine.* Note (*) de MM. **Jacques Satgé** et **Claude Couret**, présentée par M. Henri Normant.

Les aldéhydes saturés se condensent sur la liaison germanium-phosphore de la diéthyl-(triéthylgermyl)-phosphine avec ouverture de la double liaison C=O et formation de l'alcoxygermane phosphoré à enchaînement >Ge—O—C—P<. Les aldéhydes α-éthyléniques comme le crotonaldéhyde et le cinnamaldéhyde s'insèrent sur la liaison Ge—P avec addition en 1-4 aux pôles du système conjugué et formation des énoxygermaniés sous leurs deux formes géométriques *cis* et *trans*.

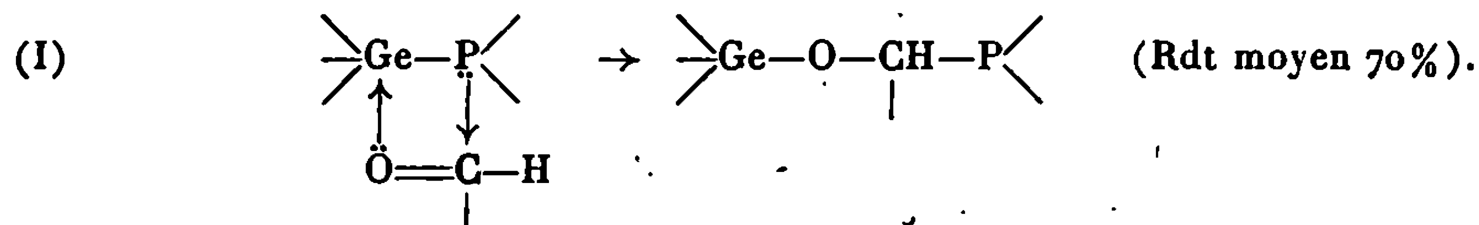
Nous avons déjà signalé les réactions d'insertion des dérivés à liaisons multiples comme CS_2, PhNCO, PhNCS et l'acrylonitrile sur la liaison germanium-phosphore des diéthyl- et diphényl-(triéthylgermyl) phosphine [1].

Les cétènes s'additionnent également sur la liaison Ge—P avec ouverture de la double liaison C=O [2] :



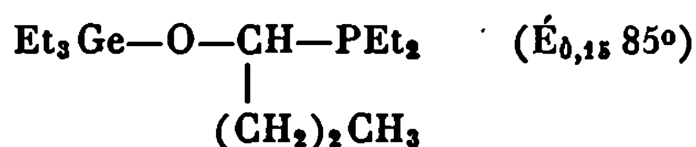
$$Et_3GePEt_2 + CH_2{=}C{=}O \rightarrow Et_3Ge{-}O{-}C({=}CH_2){-}PEt_2$$

Nous avons observé dans le cas des aldéhydes saturés tels que le butana ou le benzaldéhyde une addition rapide et exothermique sur le groupement carbonyle de ces dérivés avec formation d'alcoxygermanes phosphorés. Il semble que ces réactions procèdent suivant un mécanisme ionique car leur processus n'est pas affecté en présence de « galvinoxyl ». On peut envisager le passage par un état de transition tétracentrique avec simultanément coordination entre l'oxygène et le germanium par l'intermédiaire des doublets libres de l'oxygène et des orbitales $4d$ vacantes du germanium et attaque nucléophile du phosphore sur le carbone positif du carbonyle.



(I) >Ge—P< + Ö=C—H → >Ge—O—CH—P< (Rdt moyen 70 %).

Le spectre infrarouge du dérivé d'insertion du butanal



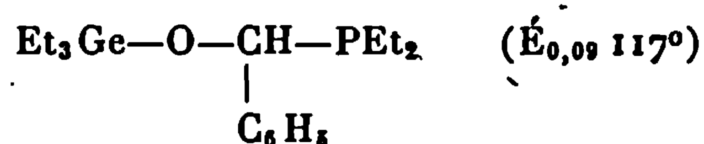
$$Et_3Ge{-}O{-}CH(({CH_2})_2CH_3){-}PEt_2 \quad (\acute{E}_{0,15}\ 85^\circ)$$

confirme la formation d'une liaison Ge—O—C (absorption à 1010 cm^{-1} qui disparaît après hydrolyse).

Le spectre de R. M. N., outre le massif des protons éthyles et propyles entre $\delta = 0,7$ et $1,85.10^{-6}$, présente le signal du proton Ge—O—C—H

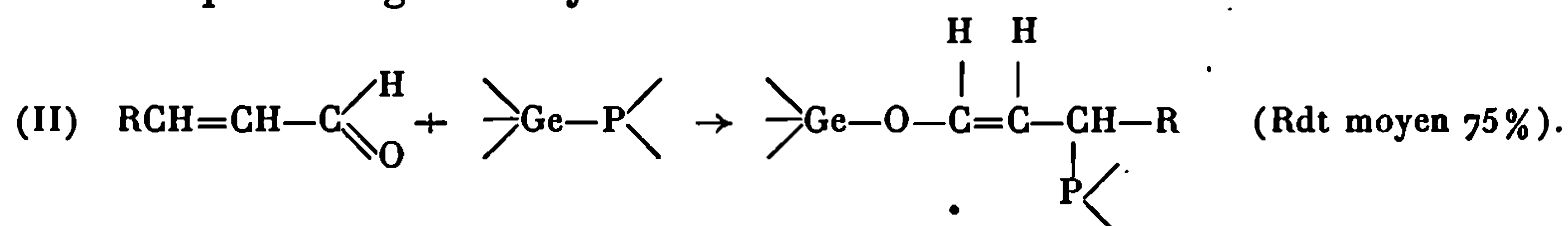
sous la forme d'un multiplet complexe situé à $\delta = 3,82.10^{-6}$. Le sextuplet logiquement attendu n'est pas observé avec netteté vraisemblablement à cause de l'asymétrie du carbone porteur du proton.

Le benzaldéhyde réagit sur Et_3GePEt_2 suivant le même schéma (I). Sur le spectre de R. M. N. du dérivé d'addition

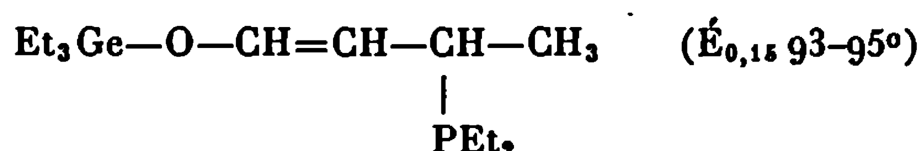


le signal du proton $\rangle Ge—O—C\underline{H}$ apparaît sous forme d'un doublet à $\delta = 4,90.10^{-6}$ ($J_{P-CH} = 2,25$ c/s). Le spectre infrarouge de ce dérivé renferme la bande caractéristique Ge—O—C à 1005 cm^{-1} qui disparaît rapidement en cours d'hydrolyse.

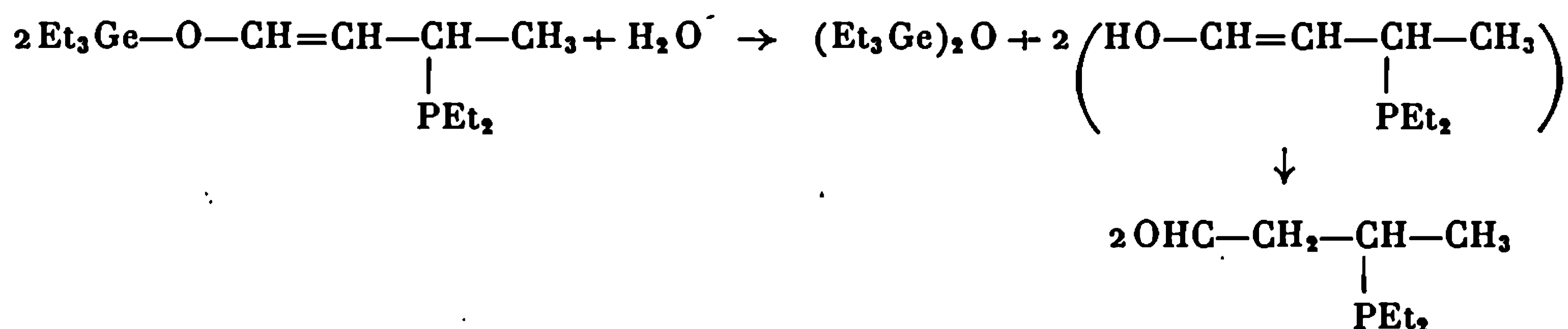
Dans l'action des aldéhydes α-éthyléniques, tels que le crotonaldéhyde ou le cinnamaldéhyde, sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine, nous pouvions attendre, soit l'addition sur la double liaison éthylénique activée [1] ou l'addition sur le groupement carbonyle. Nous avons en fait observé une addition sur les pôles 1-4 des systèmes conjugués avec formation des énoxygermaniés sous leurs deux formes géométriques *cis* et *trans*. Un mécanisme d'addition ionique est ici aussi retenu car ces réactions ne sont pas inhibées par le « galvinoxyl ».



Les isomères d'insertion de l'aldéhyde crotonique sur Et_3GePEt_2,

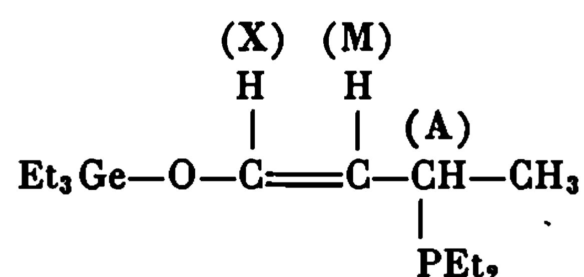


présentent dans leur spectre infrarouge les vibrations de valence ν(C=C) à 1660 cm^{-1} et ν(Ge—O—C) à 1010 cm^{-1} qui disparaissent par hydrolyse alors qu'apparaissent les absorptions Ge—O—Ge à 850 cm^{-1} de l'oxyde de triéthylgermanium et ν(C=O) à 1740 cm^{-1} de l'aldéhyde γ-phosphoré :



Le spectre de R. M. N. confirme la présence des deux isomères *cis* et *trans* en proportions relatives de 75 et 25 % d'après l'intégration des

signaux des protons M :

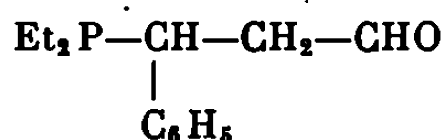


Proton M (*cis*) : octet centré à $\delta = 4{,}0.10^{-6}$, $J_{MX} = 4{,}5$ c/s, $J_{AM} = 10$ c/s, $J_{MP} = 6$ c/s.

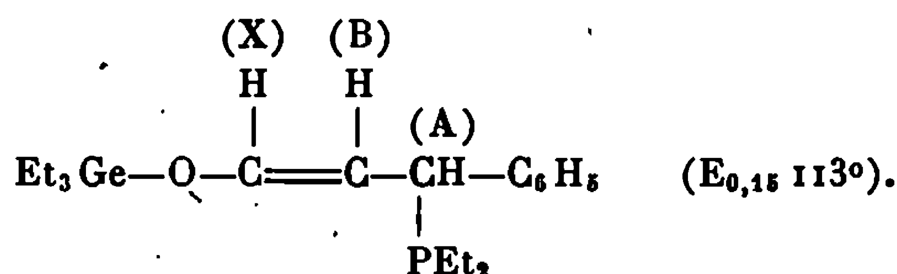
Proton M (*trans*) : octet centré à $\delta = 4{,}58.10^{-6}$, $J_{MX} = 12$ c/s, $J_{AM} = 9{,}5$ c/s, $J_{MP} = 5$ c/s.

Proton X (*cis* + *trans*) multiplet complexe en raison de la présence des deux isomères et de couplages à longue distance. Ce multiplet est centré à $\delta = 6{,}30.10^{-6}$.

L'aldéhyde cinnamique donne également l'addition 1-4 sur la liaison Ge—P de Et_3GePEt_2 [réaction (II)] avec formation des énoxygermaniés *cis* et *trans*. Le spectre infrarouge de ces isomères d'insertion indique les vibrations ν(C=C) à 1630 cm^{-1} et ν(Ge—O—C) à 1010 cm^{-1} qui disparaissent complètement après hydrolyse. Il apparaît par contre les absorptions caractéristiques Ge—O—Ge de $(Et_3Ge)_2O$ à 850 cm^{-1} et ν(C=O) à 1720 cm^{-1} de l'aldéhyde γ-phosphoré



Le spectre de R. M. N. des deux isomères d'insertion présente les signaux suivants :



Proton (X) *cis*-doublet centré à $\delta = 6{,}44.10^{-6}$, J_{BX} *cis* $= 5{,}25$ c/s.

Proton (X) *trans*-doublet centré à $\delta = 6{,}40.10^{-6}$, J_{BX} *trans* $= 5{,}75$ c/s.

Proton (A) quartet centré à $\delta = 4{,}14.10^{-6}$, $J_{AB} = 11$ c/s, $J_{AP} = 4$ c/s.

Proton (B) octet centré à $\delta = 4{,}57.10^{-6}$, $J_{AB} = 11$ c/s, $J_{BP} = 5$ c/s, $J_{BX} = 5{,}5$ c/s (valeur moyenne *cis* et *trans*).

L'intégration des signaux des protons X a permis d'évaluer la proportion relative des isomères *cis* (63 %) et *trans* (37 %).

(*) Séance du 24 juin 1968.

(¹) J. SATGÉ et C. COURET, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2169.

(²) J. SATGÉ et C. COURET, Résultats non publiés.

(J. S. : *Laboratoire des Organométalliques :
E. R. A. des Organogermanes,
Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des organocadmiens et zinciques vis-à-vis des* N-*benzylidèneanilines*. Note (*) de M. **Jacques Thomas**, Mme **Erica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

Les organocadmiens et zinciques « usuels » (produit brut de la réaction : $2 RMgX + MX_2$) réagissent de façon univoque sur les bases de Schiff en conduisant avec de très bons rendements au produit d'addition sur la double liaison C=N.

Nous avons étudié la réactivité des organocadmiens et zinciques vis-à-vis de la double liaison C=N, particulièrement celle des bases de Schiff telles que la N-benzylidèneaniline.

Il a été montré que le réactif de Grignard s'additionne très facilement sur de tels composés (1) (2).

Cette grande réactivité nous a conduits à examiner les possibilités réactionnelles des organocadmiens et zinciques sur les bases de Schiff. Malgré la réactivité générale plus faible de ces organométalliques, diverses considérations permettent en effet de penser qu'une réaction d'addition soit possible.

Les organocadmiens et zinciques que l'on obtient à l'état brut par la réaction suivante :



$$2 RMgX + MX_2 \rightarrow R—M—R + 2 MgX_2$$

sans préjuger de la structure réelle d'un tel mélange, nous les désignerons : organocadmiens et zinciques « usuels ». Ces derniers sont connus pour être moins nucléophiles que le réactif de Grignard, cependant on peut penser qu'ils peuvent donner lieu à de faciles réactions avec les bases de Schiff, étant donné l'importance signalée à diverses reprises dans notre laboratoire de leur caractère électrophile dû à la présence de MgX_2. Nous rapportons ici les résultats obtenus, qui semblent confirmer cette hypothèse.

Action des cadmiens et zinciques « usuels » sur les N-benzylidène-anilines. — 1° *Cadmiens*. — Dans une première série d'essais, les produits de la réaction — après hydrolyse par une solution de NH_4Cl — ont été identifiés en CPV, par comparaison avec ceux obtenus par l'action du réactif de Grignard correspondant (2). La réaction est univoque et conduit au produit d'addition à côté duquel on retrouve un peu de produit de départ inattaqué, comme le montrent les résultats consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Organométallique.	Base de Schiff (B. S.)	Produits obtenus. Produit d'addition.	%.	% de B. S.
Et_2Cd « usuel »	$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$	$C_6H_5-CH(C_2H_5)-NH-C_6H_5$	91	9
	$C_6H_5-CH=N-C_6H_4-Cl$	$C_6H_5-CH(C_2H_5)-NH-C_6H_4-Cl$	95	5
	$Cl-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$	$Cl-C_6H_4-CH(C_2H_5)-NH-C_6H_5$	91	9

Dans une deuxième série d'essais, la réaction a été conduite de façon préparative en séparant les produits formés par distillation.

TABLEAU II.

Organométallique.	Base de Schiff (B. S.).	Produit obtenu.	%.
Et_2Cd « usuel »	$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$	$C_6H_5-CH(C_2H_5)-NH-C_6H_5$	70
2 Et MgBr			83
Et_2Cd « usuel »	$C_6H_5-CH=N-C_6H_4-Cl$	$C_6H_5-CH(C_2H_5)-NH-C_6H_4-Cl$	80
2 Et MgBr			83
Et_2Cd « usuel »	$Cl-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$	$Cl-C_6H_4-CH(C_2H_5)-NH-C_6H_5$	75
2 Et MgBr			77

2° *Zinciques*. — Les réactions ont été conduites de la même façon qu'avec l'éthylcadmien « usuel ». Là aussi, les produits de la réaction ont été identifiés en CPV par comparaison avec ceux obtenus par l'action du réactif de Grignard correspondant.

Les résultats du tableau III montrent que la réaction est encore univoque et qu'à côté du produit d'addition, on ne retrouve que du produit de départ inattaqué.

Nous n'avons pu conduire la réaction de façon préparative, la plus forte proportion de base de Schiff inattaquée rendant difficile la séparation de l'amine d'addition à l'état pur. Un spectre infrarouge du produit distillé comporte toujours une bande caractéristique de C=N.

Rôle des halogénures. — Il est connu que la réactivité des organocadmiens et zinciques géminés R—M—R est le plus souvent presque nulle, la réactivité des organocadmiens et zinciques « usuels » semblant donc liée à la présence de l'halogénure métallique. Pour vérifier si dans cette réaction l'halogénure joue encore un rôle important, nous avons utilisé cadmien et zincique géminés purs.

Tableau III.

Organométallique.	Base de Schiff (B. S.).	Produits obtenus. Produit d'addition.	%.	% de B. S.
Et_2Zn « usuel »	C_6H_5—CH=N—C_6H_5	C_6H_5—CH(C_2H_5)—NH—C_6H_5	55	45
Et_2Zn « usuel »	C_6H_5—CH=N—C_6H_4—Cl	C_6H_5—CH(C_2H_5)—NH—C_6H_4—Cl	63	37
Et_2Zn « usuel »	Cl—C_6H_4—CH=N—C_6H_5	Cl—C_6H_4—CH(C_2H_5)—NH—C_6H_5	56	44

Tableau IV.

Organométallique.	Base de Schiff.	Produits obtenus. Produit d'addition.	%.	% de B. S.
Et_2Cd	C_6H_5—CH=N—C_6H_5	C_6H_5—CH(C_2H_5)—NH—C_6H_5	1,7	98,3
Et_2Zn	C_6H_5—CH=N—C_6H_5	C_6H_5—CH(C_2H_5)—NH—C_6H_5	6,5	93,5

On retrouve la réactivité extrêmement réduite de l'organocadmien et zincique sans halogénures.

Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

En opérant dans des conditions de concentration élevée (réactif de Grignard ramené à une concentration voisine de 2,2 mole/l, organocadmien et zincique ramenés à environ 1,1 mole/l et base de Schiff introduite sans solvant dans la solution d'organométallique), nous sommes arrivés à de bons rendements en produit d'addition surtout avec les cadmiens, ce qui montre que les zinciques « usuels » et surtout les cadmiens « usuels » s'additionnent facilement sur la double liaison C=N, cette addition ne semblant s'effectuer qu'en présence d'halogénure métallique. Les réactions sont particulièrement simples, puisque à côté du produit d'addition, on ne trouve que du produit initial récupéré. Ceci nous a

incités à entreprendre des mesures cinétiques en vue de tenter de préciser le mécanisme de ces réactions. Les résultats obtenus feront l'objet d'une prochaine publication.

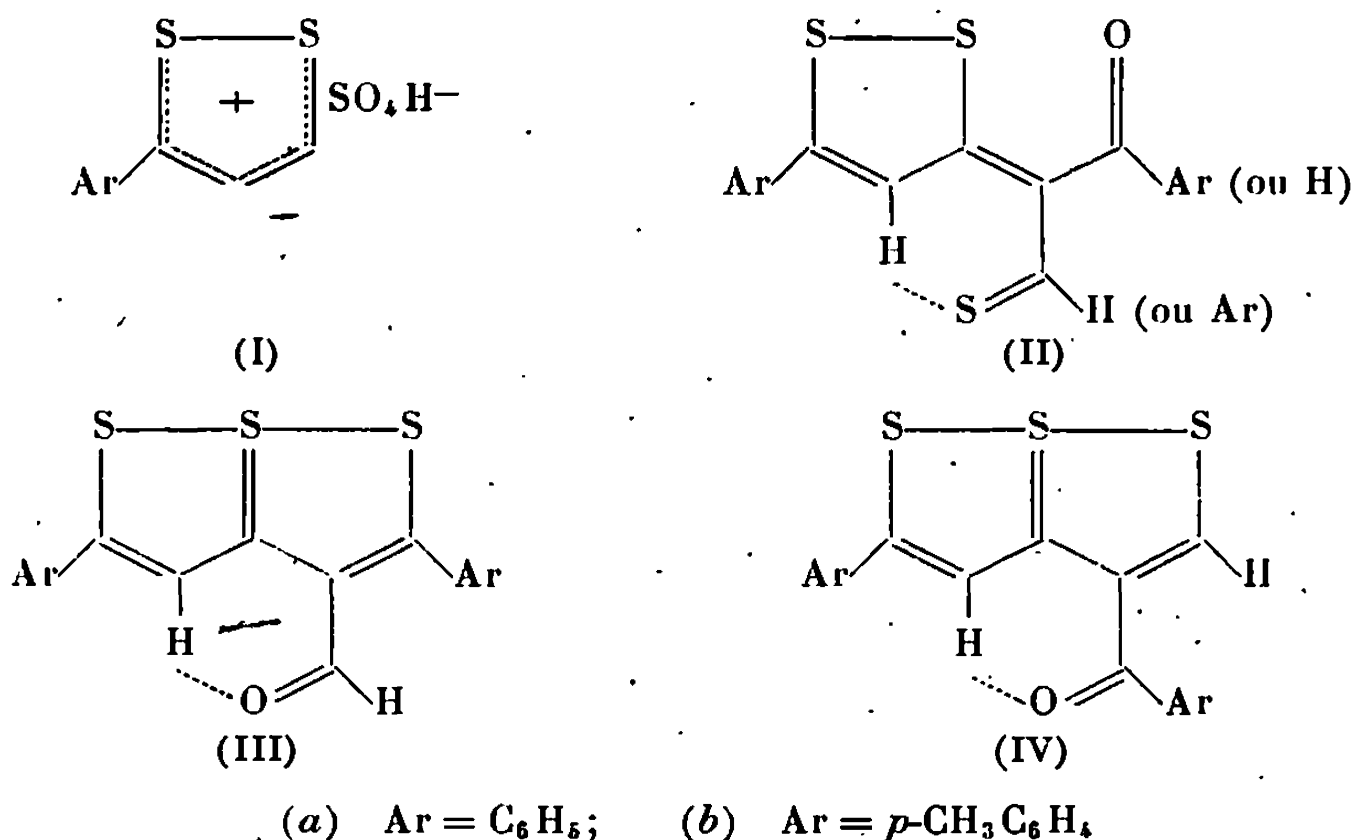
(*) Séance du 24 juin 1968.
(1) M. Busch, *Chem. Ber.*, 37, 1904, p. 2691.
(2) R. E. Dessy et R. M. Salinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3530.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Bâtiment 411, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diaryl-2.5 trithia-1.6.6 a* S^{IV} *pentalène carbaldéhydes-3.* Note (*) de MM. **Jean Bignebat** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

L'aldéhyde β-thiocétonique provenant de l'attaque d'un cation aryl-3 dithiole-1.2 ylium par un anion OH^- réagit sur un second cation aryl-3 dithiole-1.2 ylium pour donner un diaryl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène carbaldéhyde-3.

L'action de la triéthylamine sur les sulfates d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium (I), en solution hydroéthanolique, conduit à des composés de formule $Ar_2C_6H_2S_3O$. Les structures (II), (III) et (IV) paraissaient les plus vraisemblables :



(*a*) $Ar = C_6H_5$; (*b*) $Ar = p\text{-}CH_3C_6H_4$

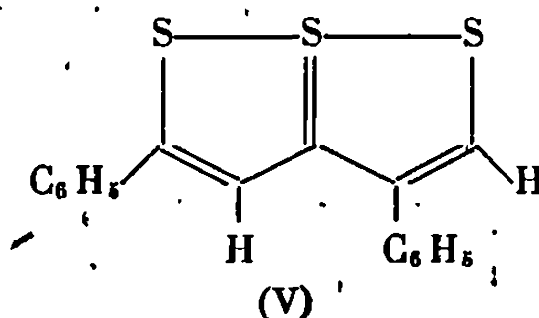
La fonction aldéhyde (ou cétone) a été mise en évidence par formation de monoxime.

Les spectres infrarouges (KBr) permettent de relever une absorption intense entre 1650 et 1655 cm^{-1}. On peut ainsi écarter les structures (II) : la forte interaction du carbonyle avec le cycle dithiolique abaisse généralement la fréquence correspondante vers 1540-1550 cm^{-1} [(1), (2)].

Les spectres de R. M. N. des composés étudiés comportent deux singulets à $9,87.10^{-6}$ et $10,10.10^{-6}$ ($Ar = C_6H_5$) et à $9,83.10^{-6}$ et $10,00.10^{-6}$ ($Ar = p\text{-}CH_3C_6H_4$). Dans chaque spectre les deux singulets peuvent être attribués aux deux protons n'appartenant pas aux groupements phényle ou tolyle.

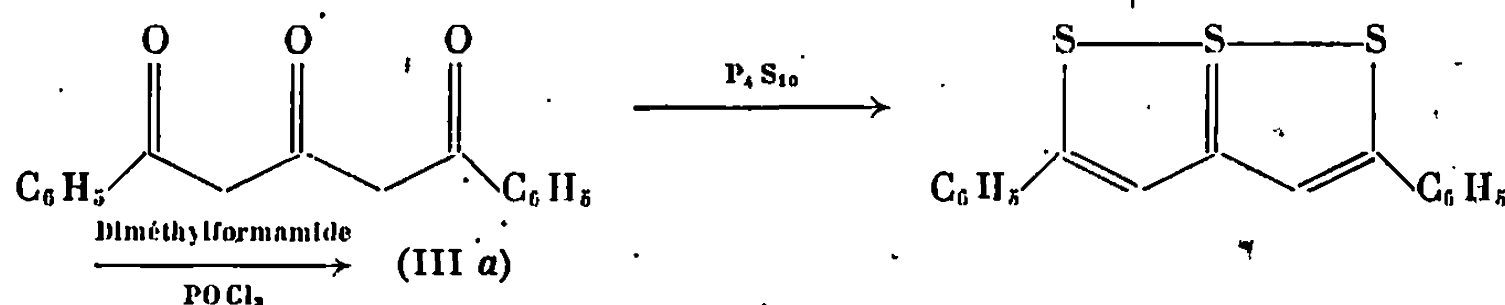
Pour faire un choix entre les structures (III) et (IV), nous avons enregistré le spectre de R. M. N. du diphényl-2.4 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} penta-

lène (V) [3]; ce composé comporte comme (IV) un hydrogène en 5 du squelette trithiapentalénique :

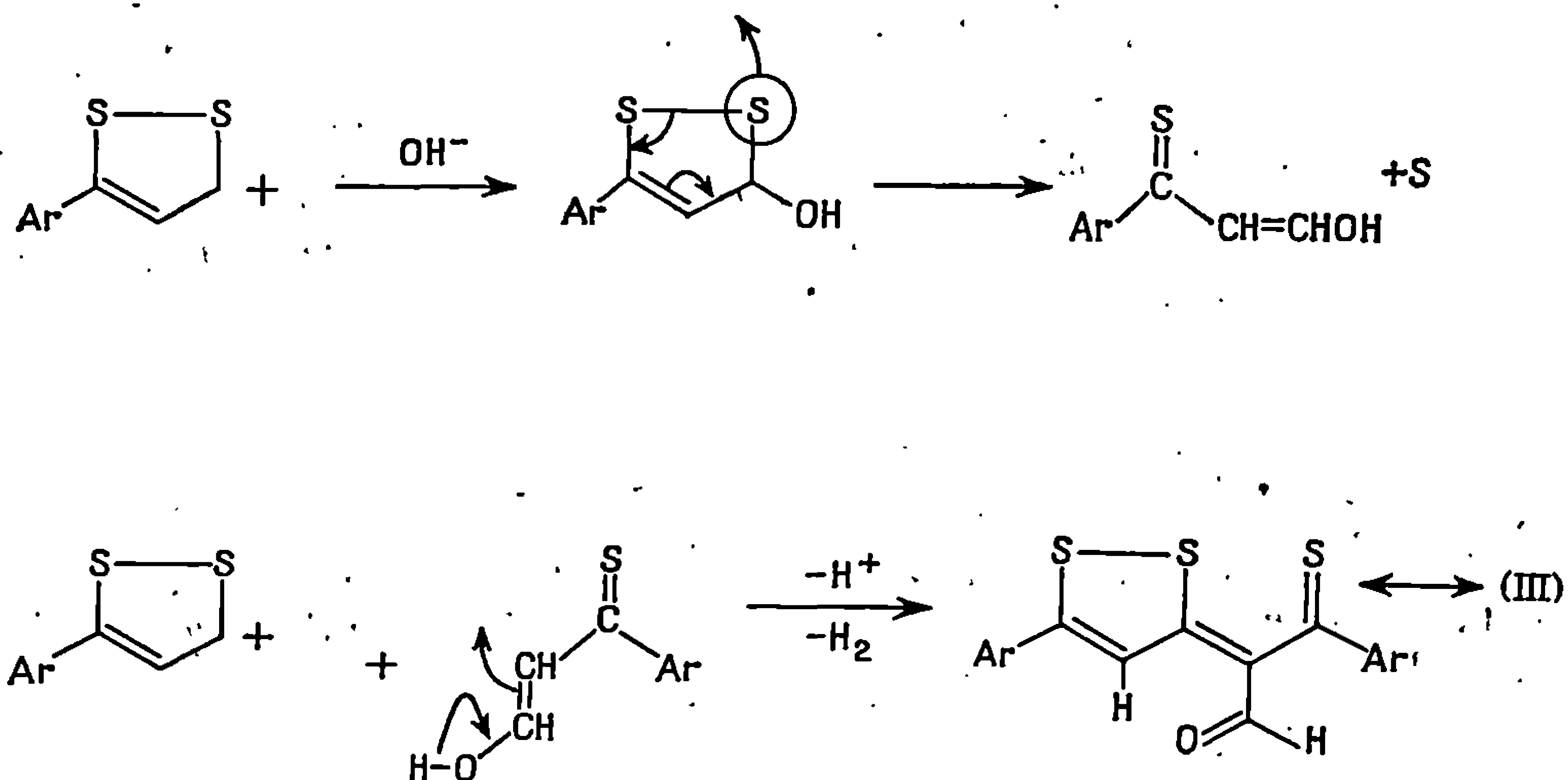


Le spectre de (V) fait apparaître deux singulets à $8{,}06 \cdot 10^{-6}$ et $8{,}79 \cdot 10^{-6}$ correspondant aux deux protons directement liés au squelette trithiapentalénique. Les écarts entre les positions relevées pour les composés étudiés et le composé (V) de référence rendent la structure (IV) peu vraisemblable. Les deux singulets relatifs à la structure (III) semblent donc pouvoir être attribués au proton en position 4 fortement chélaté par l'oxygène du carbonyle et à l'hydrogène aldéhydique.

Enfin le composé (III *a*) a été obtenu par une voie indépendante du mode d'obtention décrit plus haut. L'action du pentasulfure de phosphore sur la diphényl-1.5 pentanetrione-1.3.5 conduit au diphényl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène qui est ensuite formylé en position 3 par réaction de Vilsmeier-Haack :



Les réactions initiales conduisant aux composés (III) peuvent alors, assez vraisemblablement, se formuler ainsi :



Diaryl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène carbaldéhydes-3 et oximes correspondantes :

Les aldéhydes bruts obtenus à partir des sels d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium [(4), (5)] ont été purifiés par chromatographie sur alumine suivie de cristallisation dans l'éthanol.

(III *a*) : cristaux rouges, F 125°, Rdt 8 %.

Analyse : $C_{18}H_{12}OS_3$, calculé %, C 63,47; H 3,56; S 28,26; trouvé %, C 63,61; H 3,59; S 28,09.

Oxime de (III *a*) : cristaux roses, F 205°.

Analyse ; $C_{18}H_{13}NOS_3$, calculé %, C 60,81; H 3,69; N 3,94; S 27,06; trouvé %, C 60,67; H 3,86; N 3,95; S 27,15.

(III *b*) : cristaux rouges, F 146-147°, Rdt 16 %.

Analyse : $C_{20}H_{16}OS_3$, calculé %, C 65,18; H 4,38; S 26,10; trouvé %, C 65,52; H 4,46; S 25,73.

Oxime de (III *b*) : cristaux violacés, F 208°.

Analyse : $C_{20}H_{17}NOS_3$, calculé %, C 62,63; H 4,47; trouvé %, C 62,42; H 4,80.

Formylation du diphényl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène :

La diphényl-1.5 pentanetrione-1.3.5 a été obtenue par condensation du benzoate de méthyle sur l'acétone en présence d'hydrure de sodium (6). F 106°, Rdt 60 %.

La tricétone, sulfurée par l'intermédiaire du pentasulfure de phosphore (7), conduit au diphényl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène (8). F 156°, Rdt 54 %.

Le composé précédent, en solution dans l'*o*-dichlorobenzène, est formylé au moyen du diméthylformamide en présence d'oxychlorure de phosphore (9). On isole le diphényl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène carbaldéhyde-3. F 125°, Rdt 72 %.

N. B. — Les positions des signaux en R. M. N. sont indiquées en parties par million par rapport au tétraméthylsilane en référence interne ($\delta = 0$).

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) R. Pinel, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1049.

(2) N. Kim son, F. Clesse, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3466.

(3) E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3244.

(4) E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2934.

(5) J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1699.

(6) M. L. Miles, T. M. Harris et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1007.

(7) M. Stavaux et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2082.

(8) G. Pfister-Guillouzo et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 153.

(9) L. F. Fieser, J. L. Martinell et J. E. Jones, *Org. Synth.*, 20, 1940, p. 11.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

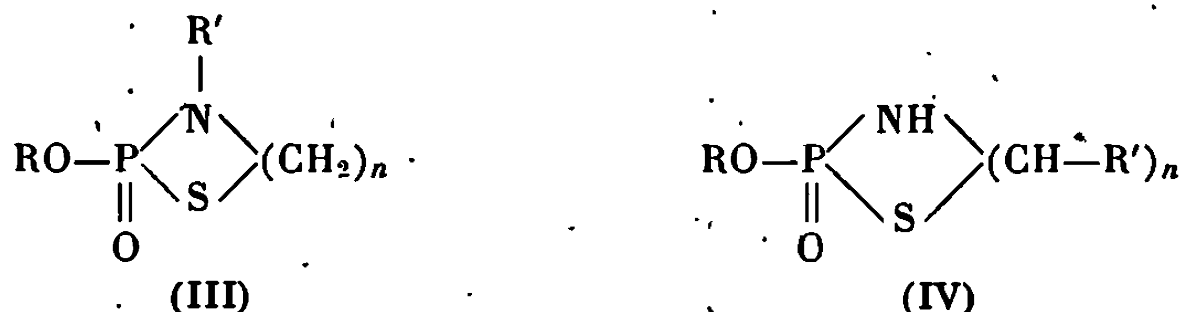
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des ω-halogéno-alkyl-thiophosphoramides. Nouvelle méthode de préparation des oxo-2 thiazaphospholanes et oxo-2 thiazaphosphorinanes.* Note (*) de MM. **Philippe Savignac, Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs décrivent la préparation de nouveaux oxo-2 thiazaphospholanes et oxo-2 thiazaphosphorinanes obtenus par cyclisation des ω-halogéno-alkyl-thiophosphoramides.

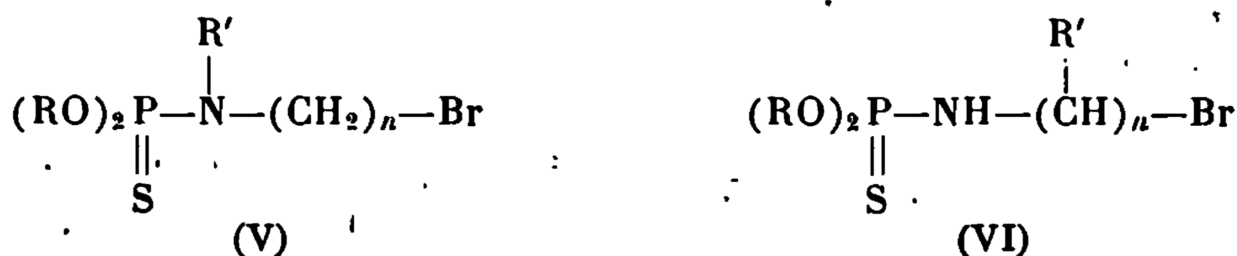
Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que les phosphoramides ω-bromés dérivés de l'acide thiophosphorique conduisent par alkylation intramoléculaire aux esters amides cycliques (I) et (II) :



La synthèse de thiophosphoramides ω-bromés substitués sur l'azote ou sur le carbone nous offre la possibilité d'étendre cette réaction à la préparation de nouveaux composés cycliques (III) et (IV) :



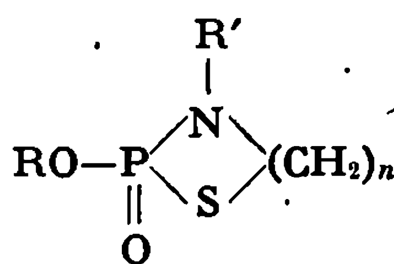
La condensation d'amines β et γ-bromées, substituées en diverses positions, sur des dialkyl thiochlorophosphates conduit aux thiophosphoramides (V) et (VI) ;



Par chauffage, les N-alkyl β-bromoéthyl-thiophosphoramides (V) donnent dans de très bonnes conditions l'esteramide cyclique N-substitué (III).

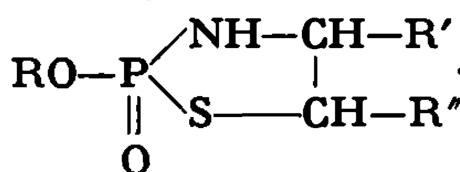
La présence d'un substituant sur l'azote facilite la réaction de cyclisation; il supprime la possibilité d'association des dérivés cycliques, abaissant ainsi leur point d'ébullition et contribue à accroître la nucléophilie du soufre ([2]).

TABLEAU A.



R.	R'.	n.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_d^T.	N %. Calc.	N %. Tr.	P %. Calc.	P %. Tr.
CH_3—	CH_3—	2	75	95– 97/0,05	1,5180	8,38	8,24	18,53	18,36
C_2H_5—	»	2	75	100–102/0,05	1,5070	7,73	7,84	17,10	16,73
n-C_3H_7—	»	2	76	115/0,05	1,5045	7,19	7,00	15,89	15,53
n-C_4H_9—	»	2	74	111–113/0,02	1,4985	6,11	6,17	14,84	14,47
C_2H_5—	C_2H_5—	2	72	106–107/0,01	1,4991	7,19	7,30	15,89	15,26
n-C_3H_7—	»	2	80	108–109/0,01	1,4975	6,71	6,60	14,84	14,31
C_2H_5—	C_2H_5—	3	55	127–128/0,02	1,5031	6,71	6,57	14,84	14,03

TABLEAU B.



R.	R'.	R".	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_d^t.	N %. Calc.	N %. Tr.	P %. Calc.	P %. Tr.
C_2H_5—	H—	CH_3—	70	138–139/0,01	1,5107	7,73	7,64	17,10	16,81
n-C_3H_7—	»	»	74	144–145/0,01	1,5057	7,19	7,19	15,89	15,90
C_2H_5—	C_2H_5—	H—	–	145–150/0,02	1,4890	7,19	6,59	15,84	14,16
n-C_3H_7—	–	»	–	150–160/0,02	1,4811	6,71	5,71	14,89	13,03

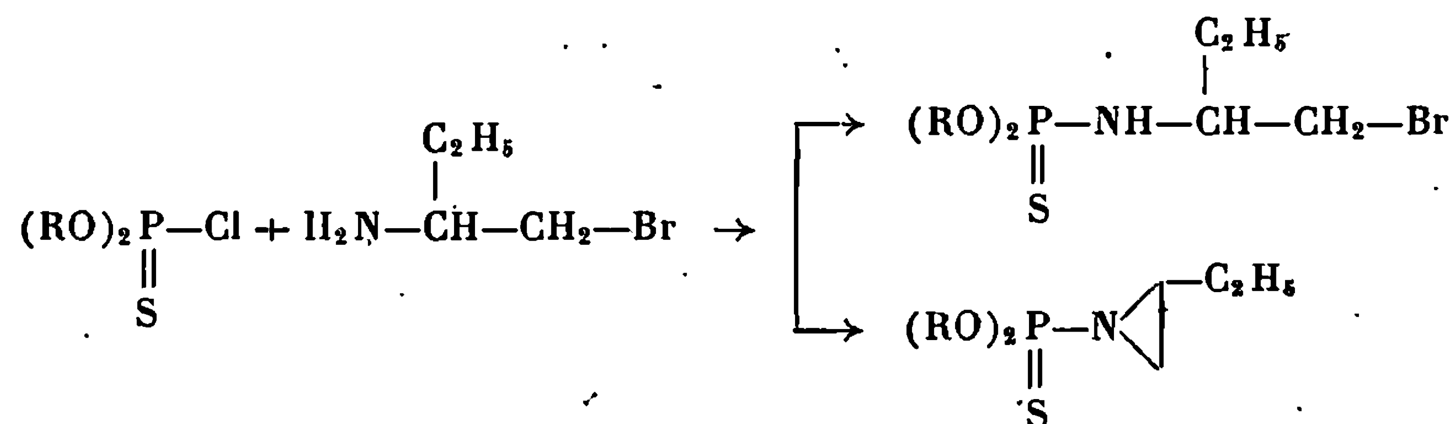
Dans le cas des N-β-méthyl β-bromoéthyl-thiophosphoramides, la présence du groupe méthyle sur le carbone porteur de l'halogène affecte la réactivité de ces composés.

En effet, pour $R = C_2H_5$, la structure des produits finaux varie avec les conditions opératoires; une distillation sous vide poussé du thiophosphoramide β-bromé permet d'isoler le dérivé acyclique. Par contre, une distillation précédée d'un chauffage à pression ordinaire conduit à l'esteramide cyclique résultant de l'attaque nucléophile sur le carbone secondaire.

Dans les mêmes conditions, pour $R = n\text{-}C_3H_7$, nous isolons uniquement le composé cyclique.

La N-α-éthyl β-bromoéthylamine, très instable, conduit à l'esteramide cyclique avec des rendements médiocres. Nous avons pu en effet, dans chaque essai, mettre en évidence le N-éthyl-2 éthylène thiophosphor-

amide résultant de la condensation de l'éthyl-2 éthylène-imine sur le chlorure d'acide.



Les divers composés obtenus figurent dans les tableaux A et B. Tous ces composés subissent en milieu aqueux une hydrolyse rapide.

Les études physicochimiques de ces hétérocycles sont en cours.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) P. Savignac, Thuong Nguyen Thanh et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1791.

(2) A. J. Burn et J. I. G. Cadogan, *J. chem. Soc.* (London), 1961, p. 5532.

(Centre Marcel Delépine, Chimie organique du Phosphore, C. N. R. S., D. R. M. E., Orléans-La-Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la structure de la phényl-3 benzothiazine-1.4.* Note (*) de MM. **Pierre Bottex**, **Bernard Sillion**, **Gabriel de Gaudemaris** et **Jean-Jacques Basselier**, transmise par M. Louis Néel.

La réaction du bromure de phénacyle sur l'*o*-aminothiophénol conduit à un mélange de deux formes de phényl-3 benzothiazine-1.4, l'une possédant un groupement —NH—, l'autre étant sous forme azométhine. Ce mélange s'oxyde rapidement dans les solvants polaires pour fournir un produit d'oxydation doublé dissymétrique.

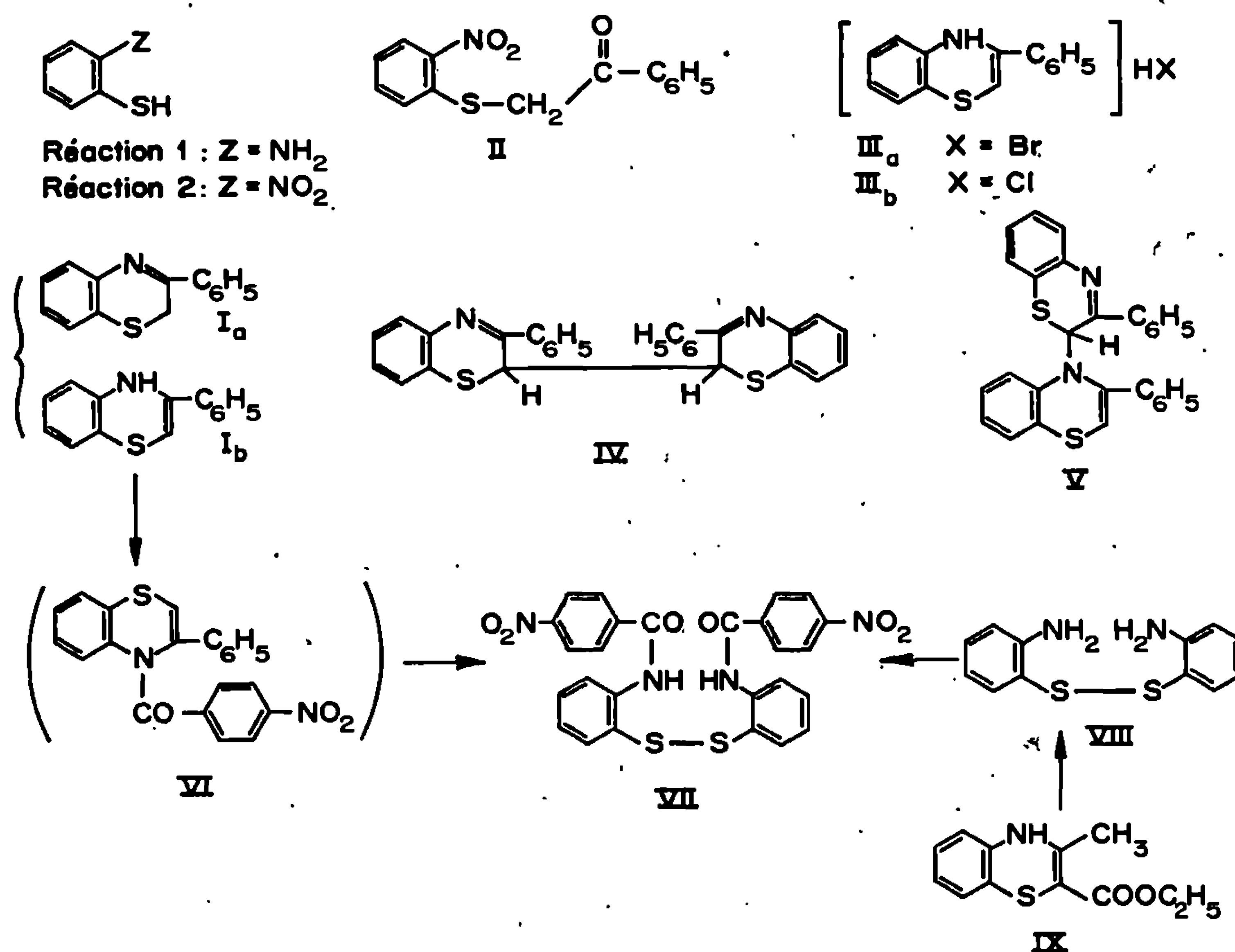
La phényl-3 benzothiazine-1.4 peut théoriquement exister sous deux formes : soit la forme (I *a*) de type azométhine, soit la forme (I *b*) qui contient un groupement —NH—. Les travaux consacrés à ce composé sont peu nombreux [(1), (2), (3)] et ne donnent aucune précision sur sa structure. Nous l'avons synthétisé de deux manières : par condensation directe de l'α-bromoacétophénone sur l'*o*-aminothiophénol (réaction 1) et, pour confirmer la position en 3 du substituant phényle, par action de l'α-bromoacétophénone sur l'*o*-nitrothiophénol (réaction 2) suivie de la réduction de l'α-(*o*-nitrophénylthio)acétophénone obtenue (II), $C_{14}H_{11}O_3NS$, F_{inst} 144° par le chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique. Dans le premier cas, on isole un bromhydrate intermédiaire (III *a*) déjà mentionné (3), $C_{14}H_{11}O_3NS$, HBr, et dans le second un chlorhydrate (III *b*), $C_{14}H_{11}NS$, HCl non recristallisable comme (III *a*). Le bromhydrate (III *a*) comme le chlorhydrate (III *b*) sont déplacés par une solution de soude à 4 % et l'on recueille dans les deux cas, après extraction par du benzène, évaporation et distillation, un même produit huileux qui cristallise après quelque temps. La phényl-3 benzothiazine-1.4 ainsi obtenue fond à 48° [(2), (3)]; sa masse moléculaire mesurée par tonométrie est de 223 (calculé 225); son spectre infrarouge présente une bande à 3 370 cm^{-1} (dans KBr) due à la liaison —NH— et une bande à 3 100 cm^{-1} due à une liaison —C—H— d'un groupement —CH_2—, ce qui laisse prévoir l'existence des deux formes (I *a*) et (I *b*). Le spectre R. M. N. du produit en apporte la confirmation : signal du groupement NH à $\delta = 4{,}05.10^{-6}$ et un signal à $\delta = 3{,}3.10^{-6}$ correspondant aux protons du groupe —CH_2—. On détermine de plus qu'il existe 60 % de forme (I *a*) présente et 40 % de forme (I *b*).

Fujii (3) avait tenté de caractériser la phényl-3 benzothiazine-1.4 par son picrate, mais il avait constaté qu'au cours de sa recristallisation dans l'éthanol le picrate se décomposait et le nouveau produit qui en résultait correspondait à un produit d'oxydation de la phényl-3 benzothiazine, auquel il attribuait une structure symétrique (IV). Nous avons observé que par simple dissolution en présence d'air du mélange des deux formes (I *a*) et (I *b*) de la phényl-3 benzothiazine-1.4 dans des solvants polaires tels

que l'éthanol, la pyridine, l'éther éthylique, on provoque la dimérisation de ce produit. Dans l'éther par exemple, des cristaux apparaissent très rapidement et après 45 mn environ, le rendement en produit doublé est de 94 %. On a d'ailleurs constaté, dans le cas de l'éther, qu'en absence d'air la formation de produit doublé n'a pas lieu.

Le produit d'oxydation peut aussi être obtenu par action de l'azo-dicarboxylate d'éthyle sur le mélange de phényl-3 benzothiazine au reflux du benzène.

Dans le spectre de R. M. N. du composé doublé, on relève, outre un massif complexe correspondant à 20 protons dans la région des aromatiques,



un signal vers $4{,}15.10^{-6}$ correspondant à un proton non échangeable avec D_2O, ce qui est en faveur de la forme dissymétrique (V).

On pouvait espérer isoler le composé (I *b*) du mélange, sous forme d'un dérivé benzoylé par exemple. Par action du chlorure de benzoyle sur la phényl-3 benzothiazine en présence de soude on n'observe pas de réaction et le mélange (I *a*) et (I *b*) est recueilli après distillation. Par action du chlorure de *p*-nitrobenzoyle, on n'isole pas le composé nitrobenzoylé attendu, (VI), mais un produit de dégradation du cycle benzothiazine, le disulfure (VII) $C_{26}H_{18}O_6N_4S_2$, F_{inst} (acétonitrile) 216°, dont l'identification a été réalisée par synthèse directe à partir du disulfure (VIII). Le rendement en disulfure (VII) est de 30 %, le sous-produit de la réaction étant le produit doublé (V). Les essais de nitrobenzoylation conduits en milieu anhydre ne conduisent qu'à la formation du même composé

doublé (V). Cette réaction de dégradation du cycle benzothiazine s'apparente à celle qui a été observée lors de l'attaque de la carbéthoxy-2 méthyl-3 benzothiazine-1.4, (IX), par une solution d'hydrate d'hydrazine et conduisant à la formation du bis-(*o*-aminophényldisulfure) ([4]). On peut penser vraisemblablement que la réaction de dégradation hydrolytique avec formation de disulfure n'intervient qu'après benzoylation; en effet, le mélange des deux formes (I *a*) et (I *b*) de la phénylbenzothiazine résiste à la potasse méthanolique à l'ébullition. De plus, si le composé *p*-nitrobenzoylé, (VI), est bien l'intermédiaire supposé, le rendement de 30 % en disulfure confirme le pourcentage des formes (I *a*) et (I *b*) observé en R. M. N.

(*) Séance du 17 juin 1968.

([1]) O. UNGER, *Chem. Ber.*, 30, 1897, p. 607.
([2]) T. ZINCKE, *Amer. Chem.*, 416, 1918, p. 108.
([3]) K. FUJII, *Yakugaku Zasshi*, 77, 1957, p. 347; cf. *Chem. Abstr.*, 51, 1957, 12100 *h*.
([4]) Y. MAKI, M. SUZUKI et T. YAMADA, *Chem. Pharm. Bull.*, 14, n° 7, 1966, p. 770.

(*Département de Recherche de l'Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère*
et *Laboratoire de Chimie organique de l'École de Physique et Chimie industrielle,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la liaison entre la vitesse du son et la tension superficielle des solutions aqueuses.* Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu** et **Cosma Tudose**, transmise par M. Jean Lecomte.

Les auteurs se proposent de vérifier pour diverses solutions aqueuses électrolytiques et non électrolytiques l'existence d'une relation entre la vitesse du son et la tension superficielle de ces solutions.

1. Il existe aujourd'hui un point de vue unique sur le problème concernant la liaison entre la vitesse du son dans les solutions aqueuses et la tension superficielle des mêmes solutions, prises dans des conditions identiques de concentration et de température.

B. B. Kudriavtev (1), en assimilant les mélanges binaires de liquides aux solutions de corps solide dans un liquide, en particulier aux solutions d'électrolytes, établit la relation

$$V^2 = (1 - c)\, V_0^2 + c\gamma m . n \left(2\sigma v_m^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}\right). \tag{1}$$

Elle montre que le carré de la vitesse du son est une fonction complexe de divers facteurs, incluant le coefficient de tension superficielle σ. D'autre part, K. Altenburg (2), en étudiant la dépendance de la vitesse du son, en liaison avec la structure des liaisons organiques, trouve la relation

$$V = 5{,}663 \sqrt{\sigma} \sqrt[6]{\frac{N}{\rho^2 M}}. \tag{2}$$

Elle indique que la vitesse du son est proportionnelle à la racine carrée du coefficient de la tension superficielle.

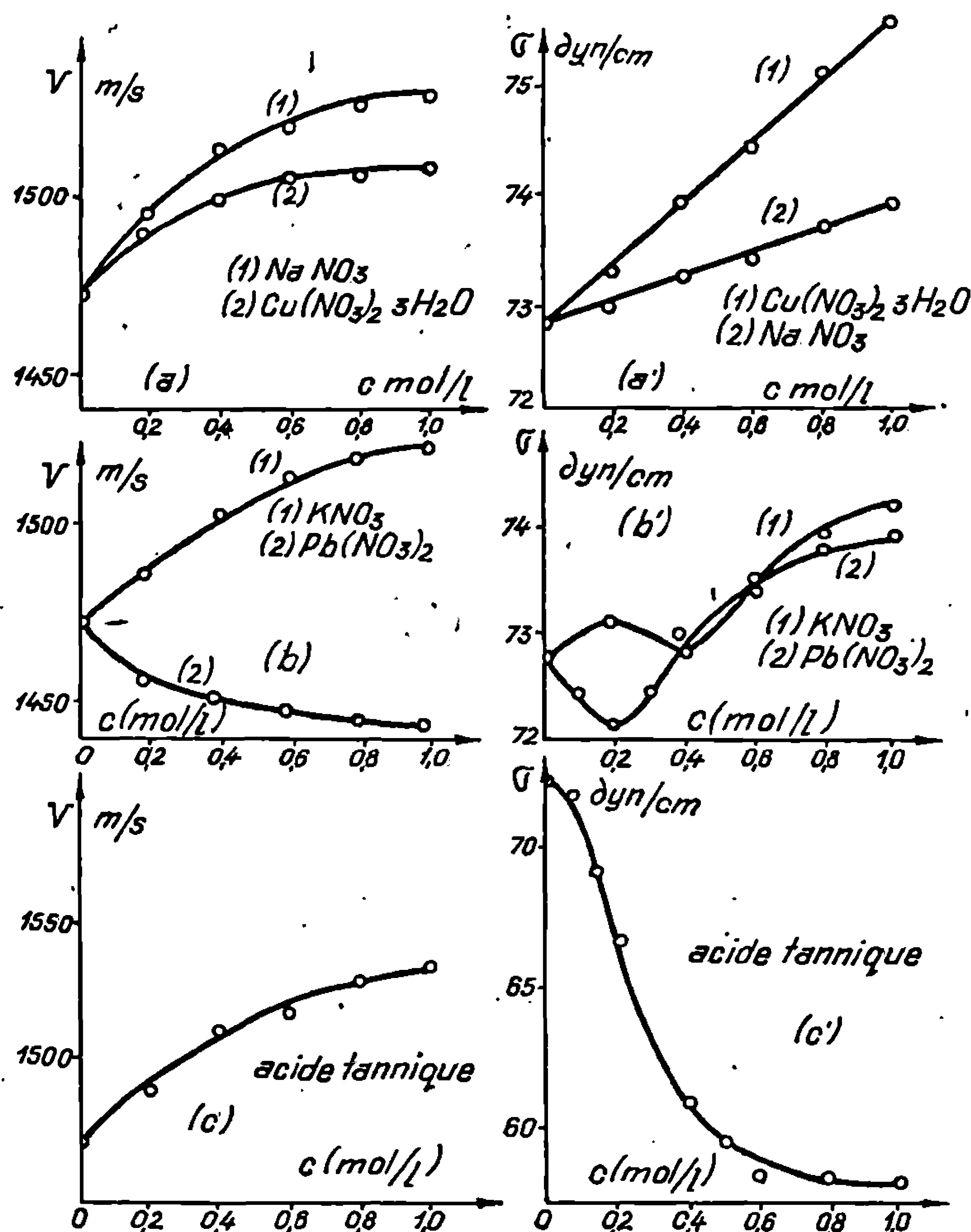
Dans le but de vérifier ces relations, nous avons entrepris des mesures parallèles de vitesse du son (*fig. a*, *b* et *c*) et de tension superficielle (*fig. a'*, *b'* et *c'*), pour quatre solutions aqueuses d'azotats différents et pour des solutions aqueuses d'acide tannique.

2. Résultats et discussion. — La vitesse du son a été déterminée pour la fréquence de 1160 Hz, en utilisant la méthode de résonance acoustique de Bungetzianu (3) et, pour la tension superficielle, la méthode de Sălceanu et Mc Cormick (4). Toutes les mesures ont été réalisées à la température de 20°C.

L'analyse des courbes (*fig. a*, *b* et *c*) montre que la vitesse du son croît avec la concentration molaire, pour toutes les solutions, à l'exception de solutions aqueuses de $Pb(NO_3)_2$. En même temps, leurs tensions superfi-

cielles (*fig. a'*, *b'* et *c'*) se comportent différemment pour les solutions de K.NO_3. Pb $(NO_3)_2$ et d'acide tannique.

Les sels d'azotates dissous dans l'eau se dissocient en ions, ce qui fait croître le nombre de particules dans les solutions. Or, d'après la conception d'un des auteurs ([5]), un grand nombre de particules par centimètre de longueur provoque un accroissement de la tension superficielle. Quand la dissociation est prédominante [*voir* Cu$(NO_3)_2$ et NaNO_3], l'accroissement



de la tension est linéaire. Dans ce cas, l'allure des courbes de la vitesse du son et de la tension superficielle montre un accroissement de leurs valeurs en fonction de la concentration.

Dans une Note antérieure ([6]), l'un de nous a montré que, dans les solutions aqueuses (eau-acide acétique), il existe concomitamment des phénomènes d'association et de dissociation, l'un prévalant sur l'autre en fonction du domaine de concentration choisi. La figure (*b'c'*) montre que, pour le domaine où prédomine l'association ($d\sigma/dc < 0$), il n'existe pas un parallélisme entre la variation de la vitesse du son et la tension superficielle. On constate le même résultat pour les solutions aqueuses d'acide tannique (*fig. c'*), où prédomine le phénomène d'association moléculaire.

3. *En conclusion*, nous pouvons affirmer que, pour les cas étudiés, il existe une liaison directe entre les variations de la vitesse du son et de la tension superficielle des solutions aqueuses étudiées, seulement pour les solutions où prédomine le phénomène de dissociation moléculaire et que, pour les autres solutions, cette liaison présente un caractère complexe et dépend de la nature des ions en contact dans la solution.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(¹) B. B. Kudriavtev, *Akust. Journ. U. R. S. S.*, 2, nº 2, 1956, p. 167.
(²) K. Altenburg, *Z. phys. Chem.*, 195, 1950, p. 145.
(³) D. Bungetzianu, *Résonance des liquides*, Bucarest, 1914.
(⁴) C. Sălceanu et H. Mc Cormick, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1278.
(⁵) C. Sălceanu, *Z. Phys. Chem.*, A, 187, 1940, p. 170.
(⁶) C. Sălceanu, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 252.

(*Université de Timisoara,
boulevard Vasile-Ptrvan, 4, Timisoara,
République Socialiste de Roumanie.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la pyrolyse du carbonate de calcium en enceinte isotherme dans une atmosphère de gaz carbonique.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffredic** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude expérimentale (1) a montré que dans un cube de marbre placé dans une enceinte isotherme à la température Celsius θ_0 pleine de gaz carbonique sous la pression p_0 (voisine de 1 atm), les points atteints par la décomposition à l'instant t sont à une température Celsius θ donnée par la loi suivante :

(1) $$\theta = \theta_I + B(t - t_I) + C(t - t_I)^2.$$

D'autre part, la pyrolyse obéit en fonction du temps t, à la loi générale du type

(2) $$(1 - \sqrt[3]{x}) - (1 - \sqrt[3]{x_I}) = \alpha(t - t_I) + \beta(t - t_I)^2 + \gamma(t - t_I)^3,$$

où $x = m/m_0$ représente la fraction de matière non décomposée à l'instant t, m étant la masse de carbonate non décomposé à l'instant t et m_0 sa masse initiale; x_I désigne la fraction non décomposée à l'instant t du point d'inflexion des thermogrammes.

Dans les équations (1) et (2) les coefficients θ_I, B, C, α, β et γ sont des constantes pour un cube donné, à une température donnée θ_0 de l'enceinte réactionnelle.

Nous allons montrer que ces deux équations empiriques sont liées de manière assez simple.

1. Mise en évidence de la relation $v = kx^{2/3}(p-p_0)$. — L'équation (2) montre qu'il existe une profonde analogie entre les pyrolyses effectuées, d'une part dans une atmosphère de CO_2 et, d'autre part, dans un courant d'azote ou dans le vide entretenu [(2), (3)]. Or, nous avons montré (4) que, pour ces dernières, la vitesse de décomposition à un instant t était de la forme $v = kx^{2/3}$, où k représente une constante obéissant à la loi d'Arrhénius. De plus, il est vraisemblable que la différence entre la pression de dissociation p existant dans la tranche en décomposition et la pression p_0 du gaz carbonique régnant dans l'enceinte joue un rôle prépondérant (5). Il est alors raisonnable de proposer la loi hypothétique suivante :

(3) $$v = kx^{\frac{2}{3}}(p - p_0).$$

TABLEAU

θ_0(°C).	k.	r.	Δk.	$\Delta\left(\frac{v}{p-p_0}\right)$.
909	0,5976	0,9968	± 0,0470	± 0,0467
914	0,6214	0,9994	± 0,0180	± 0,0293
924	0,6437	0,9990	± 0,0237	± 0,0390
940	0,6801	0,9983	± 0,0298	± 0,0523
951	0,7777	0,9985	± 0,0341	± 0,0564
956	0,7820	0,9987	± 0,0313	± 0,0509
963	0,8618	0,9985	± 0,0388	± 0,0634
969	0,8963	0,9993	± 0,0254	± 0,0412
981	0,9545	0,9969	± 0,0610	± 0,0990
998	1,0201	0,9463	± 0,2926	± 0,4750

Plusieurs pyrolyses ont été effectuées sur des cubes de marbre de masse initiale $m_0 = 15{,}400$ g dans une enceinte isotherme portée à des températures différentes comprises entre 900 et 1000°C. A divers instants t et par conséquent pour diverses fractions non décomposées x de chacune de ces pyrolyses, nous avons déduit des thermogrammes, les vitesses v de décomposition. A ces mêmes instants, il est possible de déterminer, à partir des équations de type (1), la température de décomposition θ correspondante et ensuite de calculer la pression de dissociation p à partir de l'équation proposée par Baker [6].

Nous avons ainsi pu vérifier la validité de l'équation (3). Le tableau I donne, pour différentes pyrolyses, les valeurs de k calculées par la méthode des moindres carrés, k étant la pente des droites représentant les variations de $v/(p-p_0)$ en fonction de $x^{2/3}$; r est le coefficient de corrélation linéaire entre $v/(p-p_0)$ et $x^{2/3}$, Δk est l'intervalle de confiance de k au seuil de probabilité de 0,05 et $\Delta[v/(p-p_0)]$ l'intervalle de confiance avec lequel $v/(p-p_0)$ est calculable au moyen de l'équation (3) au même seuil de probabilité.

2. Évaluation de l'énergie apparente d'activation des pyrolyses effectuées dans une atmosphère de CO_2. — Le coefficient k joue le rôle d'une constante cinétique, fonction de la température θ_0 de l'enceinte réactionnelle. Le coefficient de corrélation linéaire entre $\log k$ et $1/T_0$, valant 0,9877, la représentation linéaire est satisfaisante,

$$\log k = -\frac{4160}{T_0} + 3{,}28869. \tag{4}$$

Elle permet de calculer $\log k$ avec un intervalle de confiance $\Delta(\log k) = \pm 0{,}03166$. L'équation (4) est analogue à la loi d'Arrhénius et permet de calculer une énergie d'activation apparente $E_3 = 18800 \pm 2500$ cal.

3. Expression de la vitesse de décomposition v en fonction du temps. — Considérons une pyrolyse effectuée à la température θ_0 de

l'enceinte réactionnelle et pour laquelle k est une constante de même que p_0 (1 atm environ).

L'équation de Baker [5] donnant la pression de dissociation p en fonction de la température absolue T est

$$p_{\text{atm}} = A_4 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \tag{5}$$

dans laquelle $\Delta H = 38\,000$ cal et $\log A_4 = 7{,}079$.

Si l'on porte cette expression dans l'équation (3) et si on remplace dans l'exponentielle $-1/T$ par son développement en série de Taylor autour de la valeur $T_1 = \theta_1 + 273$ limité à ses deux premiers termes :

$$-\frac{1}{T} = -\frac{1}{T_1} + \frac{T - T_1}{T_1^2}, \tag{6}$$

ce qui est légitime car $T - T_1$ reste petit vis-à-vis de T_1, on obtient toutes réductions faites :

$$v = kx^{\frac{2}{3}}\left[p_1 e^{\frac{\Delta H}{RT_1^2}(T-T_1)} - p_0\right]. \tag{7}$$

L'exponentielle de l'équation (7) peut être développée en série de Mac Laurin, limitée avec une très bonne approximation à ses deux premiers termes. En effet, dans l'expérience réalisée à $\theta_0 = 998^\circ$C, où les écarts entre θ et θ_1 sont les plus importants et aux grandes valeurs de t, l'erreur obtenue, en utilisant le développement en série, est inférieure à 4 %. L'équation (7) prend alors la forme suivante :

$$v = kx^{\frac{2}{3}}\left[p_1 - p_0 + \frac{p_1 \Delta H}{RT_1^2}(T - T_1)\right], \tag{8}$$

or $T - T_1 = \theta - \theta_1$ de sorte que $T - T_1 = B(t - t_1) + C(t - t_1)^2$.

Nous obtenons finalement l'expression de la vitesse en fonction du temps en choisissant convenablement les coefficients α_1, β_1 et γ_1 :

$$v = x^{\frac{2}{3}}[\alpha_1 + \beta_1(t - t_1) + \gamma_1(t - t_1)^2]. \tag{9}$$

Cette expression nous a permis de calculer des vitesses de décomposition en parfait accord avec les vitesses expérimentales.

4. — Démonstration de la loi

$$(1 - \sqrt[3]{x}) - (1 - \sqrt[3]{x_1}) = \alpha(t - t_1) + \beta(t - t_1)^2 + \gamma(t - t_1)^3.$$

Du fait de la définition de x, l'équation (9), où $v = -dm/dt$, s'écrit

$$-\frac{dx}{x^{\frac{2}{3}}} = \frac{1}{m_0}[\alpha_1 + \beta_1(t - t_1) + \gamma_1(t - t_1)^2]\,dt. \tag{10}$$

L'intégration de cette équation différentielle entre l'instant $t = t_1$ où $x = x_1$, et l'instant $t - t_1$, conduit à la relation

$$(11) \qquad -x^{\frac{1}{3}} + x_1^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{3 m_0}\left[\alpha_1 (t - t_1) + \frac{\beta_1}{2}(t - t_1)^2 + \frac{\gamma_1}{3}(t - t_1)^3\right],$$

ou encore

$$(12) \qquad \left(1 - x^{\frac{1}{3}}\right) - \left(1 - x_1^{\frac{1}{3}}\right) = \alpha (t - t_1) + \beta (t - t_1)^2 + \gamma (t - t_1)^3$$

avec des coefficients α, β et γ égaux respectivement à $\alpha_1/3 m_0$, $\beta_1/6 m_0$ et $\gamma_1/9 m_0$. Dans l'expérience réalisée à $\theta_0 = 963°C$, les coefficients α, β et γ déduits de ces expressions valent $\alpha = 1,1118.10^{-2}$, $\beta = -1,2057.10^{-4}$ et $\gamma = 1,4101.10^{-6}$; ils sont en excellent accord avec ceux qui ont été obtenus par la méthode des moindres carrés à partir de l'étude du thermogramme lui-même : $\alpha = 1,1192.10^{-2}$, $\beta = -1,1957.10^{-4}$ et $\gamma = 1,3746.10^{-6}$.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

([1]) J.-P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 815.
([2]) J.-P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 652.
([3]) J.-P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 457.
([4]) J.-P. Auffredic, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1093.
([5]) J. Zawadzki et S. Bretsznajder, *Z. Physik. Chem.*, 40, 1938, p. 158-182.
([6]) E. H. Baker, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 464-470.

(*Laboratoire de Chimie générale A, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination automatique de la composition à l'équilibre thermodynamique d'un mélange complexe.* Note (*) de MM. **Pierre Sutre** et **Jean-Pierre Malengé**, présentée par M. Maurice Letort.

Les auteurs exposent des procédés de calcul améliorant les méthodes existantes en ce qui concerne la convergence, la stabilité et la facilité d'emploi.

Le problème est de prévoir, pour un mélange de composition initiale donnée, dans des conditions de température (T) et de pression (p) déterminées, la composition du mélange obtenu lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. On suppose qu'initialement le mélange est composé de M espèces chimiques (molécules, atomes) formées à partir de P éléments différents et qu'à l'équilibre il existe N espèces chimiques fixées *a priori*.

Ce problème peut être résolu, soit en appliquant la loi d'action de masse aux réactions indépendantes possibles du système [(1), (2)], soit en minimisant son enthalpie libre [(3), (4)].

Nous avons choisi de minimiser l'enthalpie libre G en appliquant une méthode de plus grande pente avec, comme fonction objet, la fonction de Lagrange obtenue à partir du développement au second ordre de G/RT, et des contraintes représentant les bilans de matière.

Résumé de la méthode théorique. — Soient n_i le nombre de moles du $i^{\text{ième}}$ constituant $i = 1, 2, \ldots, N$; m_j le nombre de moles du $j^{\text{ième}}$ constituant initial $j = 1, 2, \ldots, M$; l l'indice des différents éléments $l = 1, 2, \ldots, P$; a_{il}, b_{jl} les nombres d'atomes de l'élément l dans l'espèce chimique i ou j; (k) l'indice de l'itération; G_i^0 l'enthalpie libre du $i^{\text{ième}}$ composé à T^0 sous 1 atm.

La méthode est itérative. A la $k^{\text{ième}}$ itération, les variables ont pour valeurs initiales $n_i^{(k)}$ et pour valeurs finales $n_i^{(k+1)}$.

Pour chaque élément, la conservation de la masse doit être vérifiée. Cela se traduit par les bilans de matière suivants :

$$(1) \qquad \sum_{j=1}^{M} m_j b_{jl} = \sum_{i=1}^{N} a_{ij} n_{il} = B_l \qquad (l = 1, \ldots, P).$$

La fonction de Lagrange qu'il faut minimiser s'écrit alors en appelant π_l les multiplicateurs de Lagrange et $Q(n_i)$ le développement limité au second ordre de la fonction $G(n_i)/RT$:

$$L(n_i) = Q(n_i) + \sum_{l=1}^{P} \pi_l \left(-\sum_{i=1}^{N} a_{il} n_i + B_l \right).$$

Le traitement mathématique [3] aboutit au système (2) de P + 1 équations linéaires à P + 1 inconnues $\left(\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_P, \sum_{i=1}^{N} n_i^{(k+1)}\right)$:

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} r_{11}\pi_1 + \ldots + r_{1P}\pi_P + B_1\left(-1 + \dfrac{\sum_i n_i^{(k+1)}}{\sum_i n_i^{(k)}}\right) \\ \quad = \sum_i a_{i1} n_i^{(k)} \left[\mathrm{Log}\left(\dfrac{n_i^{(k)}}{\sum_i n_i^{(k)}}\right) + \mathrm{Log}\,p + G_i^0\right] = \sum_i a_{i1} \dfrac{G_i^{(k)}}{RT}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ r_{1P}\pi_P + \ldots + r_{PP}\pi_P + B_P\left(-1 + \dfrac{\sum_i n_i^{(k+1)}}{\sum_i n_i^{(k)}}\right) \\ \quad = \sum_i a_{i1} n_i^{(k)} \left[\mathrm{Log}\left(\dfrac{n_i^{(k)}}{\sum_i n_i^{(k)}}\right) + \mathrm{Log}\,p + G_i^0\right] = \sum_i a_{iP} \dfrac{G_i^{(k)}}{RT}, \\ B_1\pi_1 + \ldots + B_P\pi_P = \dfrac{G^{(k)}(n_i^{(k)})}{RT}, \end{array}\right.$$

où $r_{jk} = \sum_i a_{ij} a_{ik} n_i^{(k)}$. Le système (2) étant résolu, on obtient les $n_i^{(k+1)}$ par les relations suivantes :

$$n_i^{(k+1)} = -\frac{G_i^{(k)}}{RT} + \frac{n_i^{(k)}}{\sum_i n_i^{(k)}} \sum_i n_i^{(k+1)} + n_i \sum_{l=1}^{P} a_{il}\pi_l \qquad (i = 1, \ldots, N).$$

Cependant l'approximation de $G(n_i^{(k)})/RT$ par son développement limité au deuxième ordre peut rendre certains des $n_i^{(k+1)}$ négatifs et, simultanément ou non, $G^{(k+1)}/RT$ supérieur à $G^{(k)}/RT$. Dans les deux cas, avant de passer à l'itération suivante, on remplace les $n_i^{(k+1)}$ par des $n_i'^{(k+1)}$ calculés par la relation

$$n_i'^{(k+1)} = n_i^{(k)} + \lambda^{(k)}(n_i^{(k+1)} - n_i^{(k)}).$$

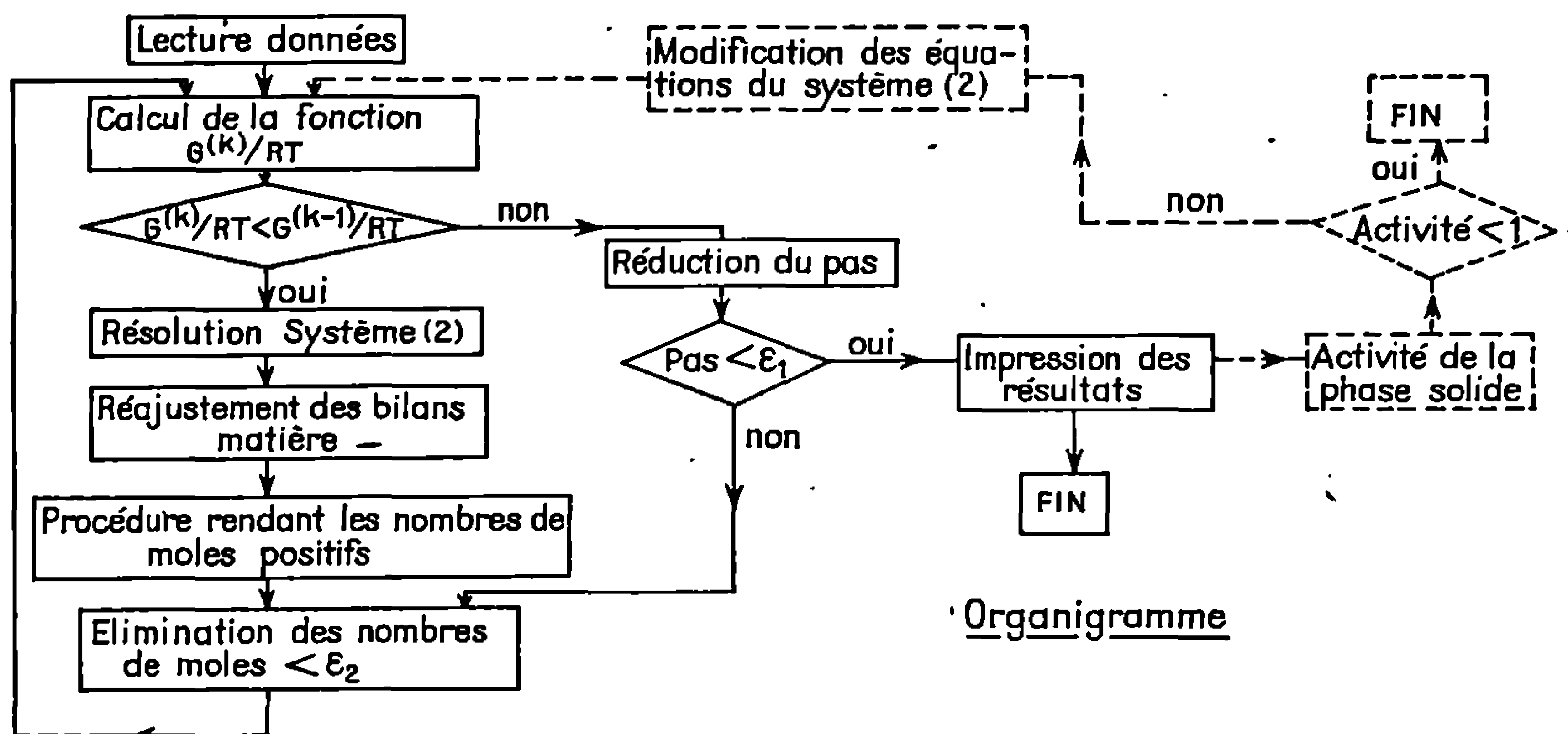
$\lambda^{(k)}$ étant la plus grande valeur qui permette d'obtenir à la fois des $n_i'^{(k+1)}$ positifs et $G^{(k+1)}/RT$ inférieur à $G^{(k)}/RT$.

On considère que l'on est arrivé au minimum de G/RT donc à l'équilibre thermodynamique lorsque la valeur de $\lambda^{(k)}$ devient inférieure à une limite ε_1.

De plus, notre programme calcule éventuellement l'activité d'une phase solide dans ces conditions finales; si cette activité est supérieure à 1, le programme recommence les calculs en modifiant le système (2) en conséquence.

DIFFICULTÉS PRATIQUES. — Lors de la transposition sur ordinateur de la méthode exposée ci-dessus, deux difficultés sont apparues. Elles sont dues à la limite en précision des calculs traités sur ordinateur.

Après la résolution du système (2), les nombres de moles obtenus sont supposés satisfaire aux bilans de matière (1). Cependant, à cause des erreurs de calcul, ceux-ci ne sont pas rigoureusement satisfaits et, la procédure étant itérative, les erreurs tendent à s'amplifier dans certains cas; c'est pourquoi nous avons été amenés à introduire un réajustement des nombres de moles trouvés de façon à satisfaire aux bilans de matière. Pratiquement ce réajustement se fait sur les P espèces chimiques qui



Organigramme

contiennent la plus grande quantité de chacun des éléments, ce qui nécessite à chaque itération la résolution d'un système de P équations linéaires à P inconnues.

D'autre part, notre méthode suppose que tous les n_i sont strictement positifs. En tête du programme, nous avons donc réparti les éléments du mélange initial (m_j) entre les N espèces chimiques de façon que chacune d'elles soit présente. Mais si, en cours de calcul, le nombre de moles d'une espèce tend vers zéro, les calculs sont faussés dès que ce nombre de moles devient inférieur au zéro de la machine (10^{-38} sur « I. B. M. 1130 »); nous avons donc ajouté une procédure qui élimine de l'équilibre toute espèce dont la présence avait été supposée, mais qui en cours de calcul voit son nombre de moles devenir inférieur à une limite ε_2 (10^{-25} par exemple). Il est certain qu'en toute rigueur cette élimination n'est pas justifiée, car une espèce chimique peut voir son nombre de moles augmenter après être passé par un minimum inférieur à ε_2. Nous pensons cependant qu'il est peu probable qu'à l'équilibre cette espèce chimique ait une concentration appréciable.

Conclusion. — La méthode que nous avons choisie permet, grâce aux améliorations pratiques que nous lui avons apportées, de résoudre le problème posé dans les meilleures conditions :

— Cette méthode est rapide car à chaque itération on doit résoudre un système d'ordre $P+1$, alors que d'autres méthodes [3] conduisent à résoudre un système d'ordre $N-P$.

— Cette méthode est sûre car l'utilisateur n'a pas à choisir de pas d'intégration comme dans d'autres méthodes [[1], [2]]. Notre pas est fonction de l'itération ($\lambda^{(k)}$) et est calculé automatiquement. Les divergences sont évitées grâce à la procédure de réajustement.

— Cette méthode est d'emploi facile car l'utilisateur n'a pas à préjuger de la présence éventuelle d'une phase solide et il est facile de modifier le choix des espèces chimiques.

A partir de l'organigramme ci-joint, nous avons écrit un programme en Fortran IV pour « I. B. M. 1130 ». Ce programme a été essayé sur les différents exemples de la littérature et a donné entière satisfaction.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) D. B. Scully, *Chem. Eng. Science*, 17, 1962, p. 977.
(2) N. Valignat, F. Durand et E. Bonnier, *Génie chimique*, 96, n° 2, 1966, p. 345.
(3) W. B. White, S. M. Johnson et G. B. Dantzig, *J. Chem. Phys.*, 28, n° 5, 1958, p. 751.
(4) S. H. Storey et F. von Zeggeren, *Canad. J. Chem. Engineering*, avril 1964, p. 54.

(École Nationale Supérieure des Industries chimiques, Nancy, Meurthe-et-Moselle
et *Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S., route de Vandœuvre, Villers-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les courbes de liquidus des systèmes binaires des trois nitrates alcalino-terreux dans le nitrate de lithium.* Note (*) de M. **Yves Doucet** et Mlle **Catherine Vallet**, transmise par M. Pierre Rouard.

Les trois systèmes ont été étudiés avec une précision de ∓ 0,02°C sur les déterminations des températures de congélation des mélanges. L'étude thermodynamique permet de proposer une chaleur de fusion de 6 250 cal/mole pour le nitrate de lithium fondant à 252,56°C.

On émet l'hypothèse de l'existence de cristaux mixtes pour le système (Li-Ba)NO_3. Le mélange (Li-Sr)NO_3 est trouvé idéal jusqu'à l'eutectique, tandis que le système (Li-Ca)NO_3 a un comportement régulier correspondant à une énergie d'interaction de — 880 cal/mole.

Nous enregistrons d'une façon continue la température des différents creusets lors de leur refroidissement. La prise de température s'effectue par l'intermédiaire d'un thermocouple Pt-Pt rhodié 10 % relié à un enregistreur potentiométrique « M. E. C. I. » et un préamplificateur « Leeds and

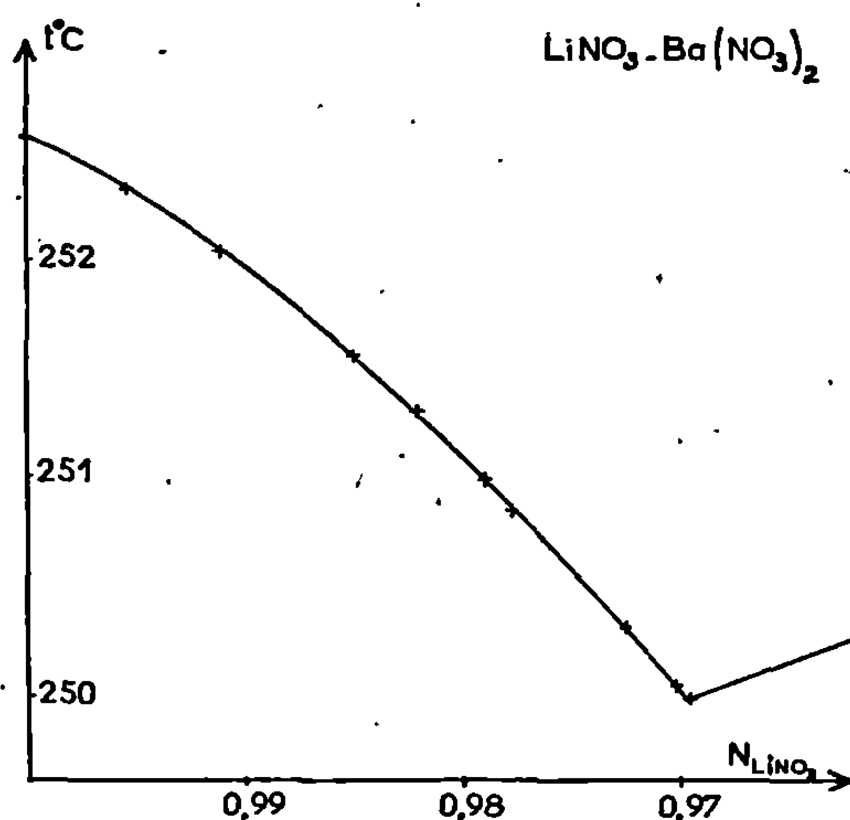


Fig. 1.

Northrup ». Ce dispositif nous a permis, moyennant de grandes précautions expérimentales, d'obtenir les températures de congélation avec une précision de 0,02°C.

Pour le nitrate de lithium que nous avons utilisé, nous avons trouvé une température de fusion de 252,56°C.

Système $LiNO_3$-$Ba(NO_3)_2$. — La courbe de liquidus obtenue est montrée sur la figure 1. L'abaissement eutectique est de 2,65°C, à l'eutectique la fraction molaire en nitrate de lithium étant $0,969_0$. Sinistri [1] trouve un abaissement de 2,7°C et une fraction molaire de 0,972.

La figure 2 présente les variations de θ/N_{Ba} en fonction de N_{Ba}. 46,7 est une valeur trop faible pour la constante cryométrique λ. Ceci nous incite à supposer qu'il y a formation de cristaux mixtes, le coefficient ρ de partage vérifiant $\theta/N = \lambda(1 - \rho)$.

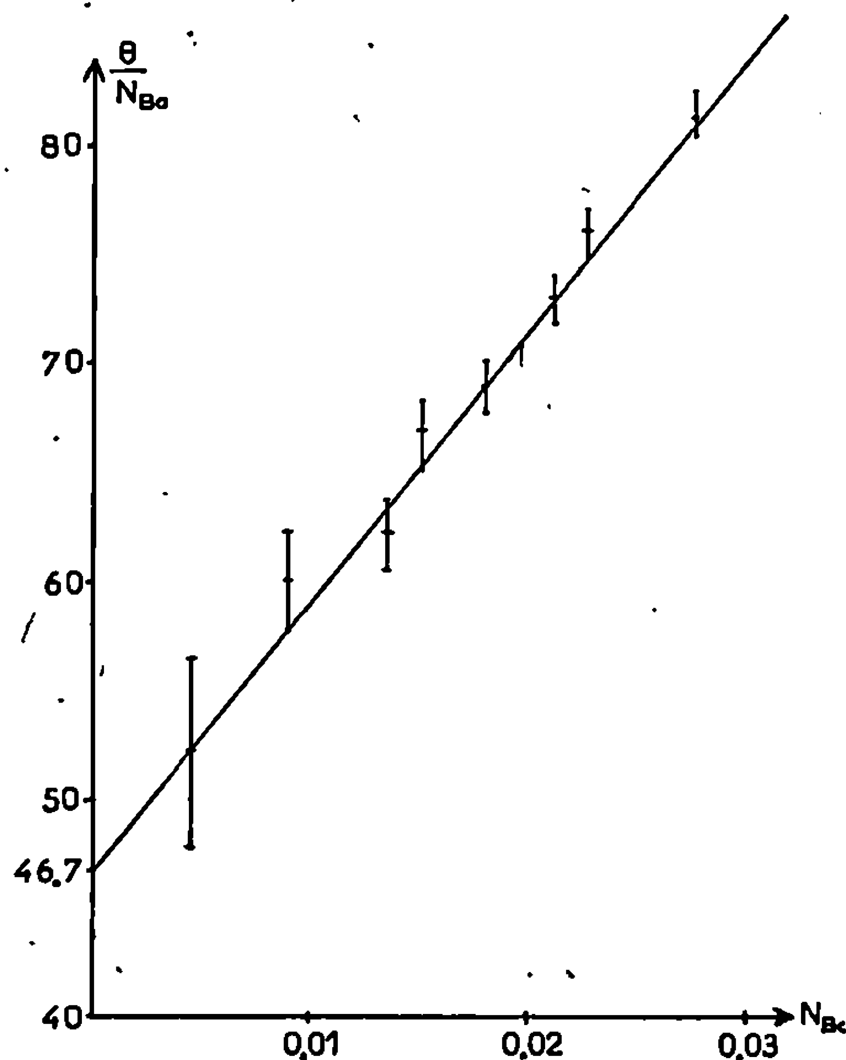


Fig. 2.

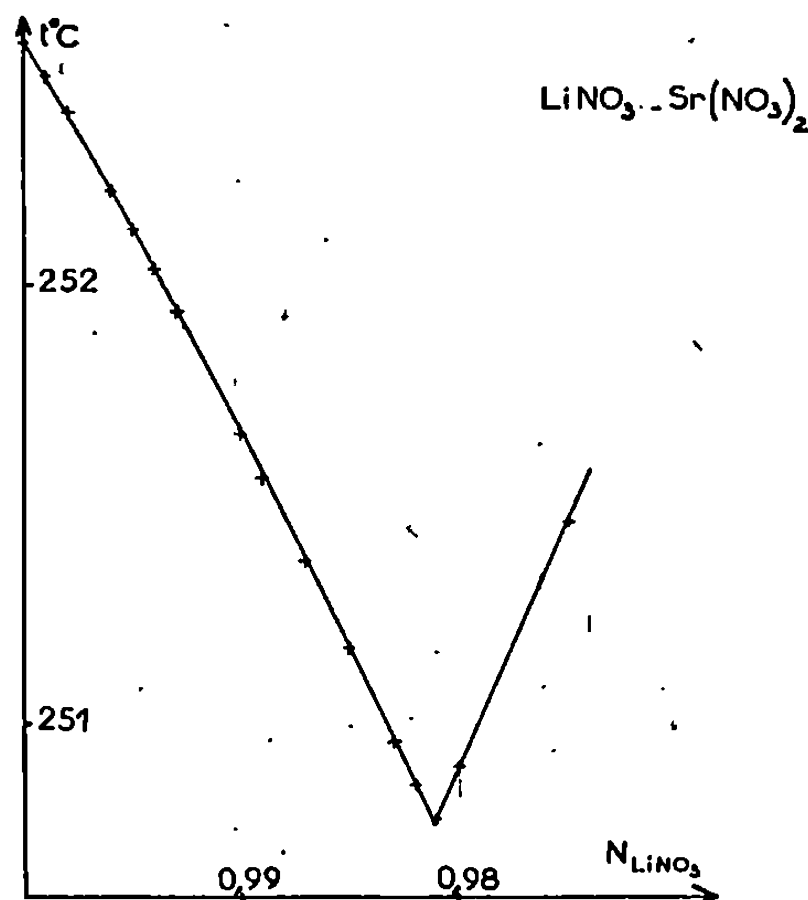


Fig. 3.

Ce résultat est à rapprocher du point de transition que nous avions obtenu [2] lors de l'étude du mélange $(Li\text{-}K)NO_3$. Les cations K^+ et Ba^{++} ont des rayons ioniques très voisins, selon l'échelle de Pauling, et paraissent pouvoir s'échanger facilement avec Li^+ dans les nitrates fondus.

SYSTÈMES (Li-Sr)NO_3 ET (Li-Ca)NO_3. — La figure 3 représente la courbe de liquidus du système $LiNO_3$-$Sr(NO_3)_2$. L'abaissement eutectique est de 1,79°C pour une concentration $N_{Li} = 0{,}981_2$.

Sinistri trouve un abaissement de 1,8°C pour $N_{Li} = 0{,}985$.

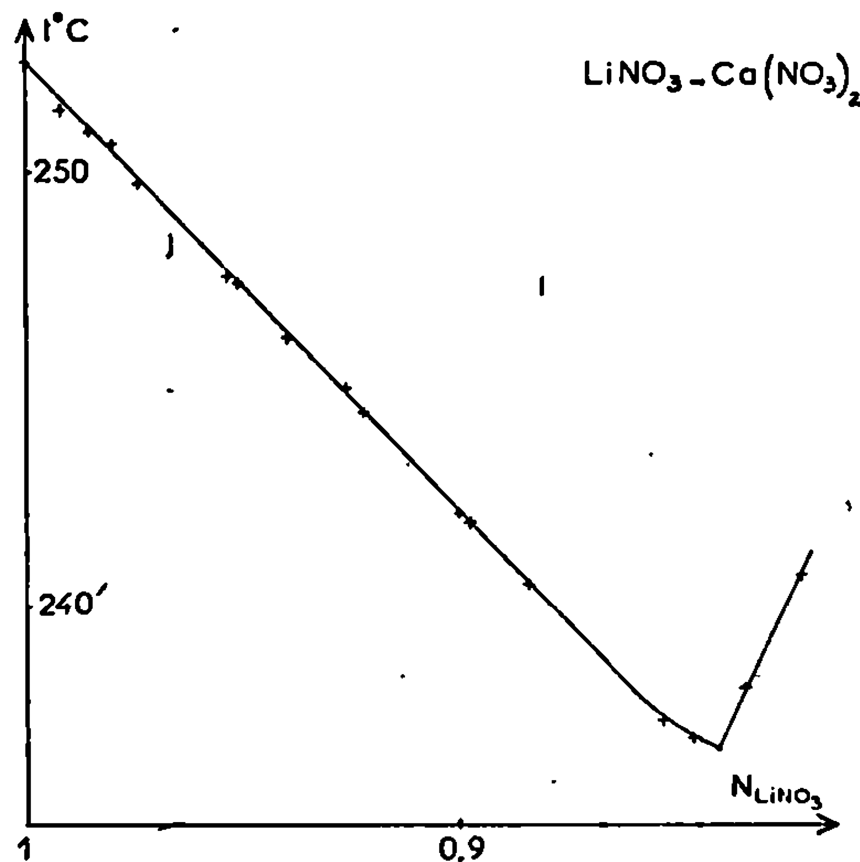


Fig. 4.

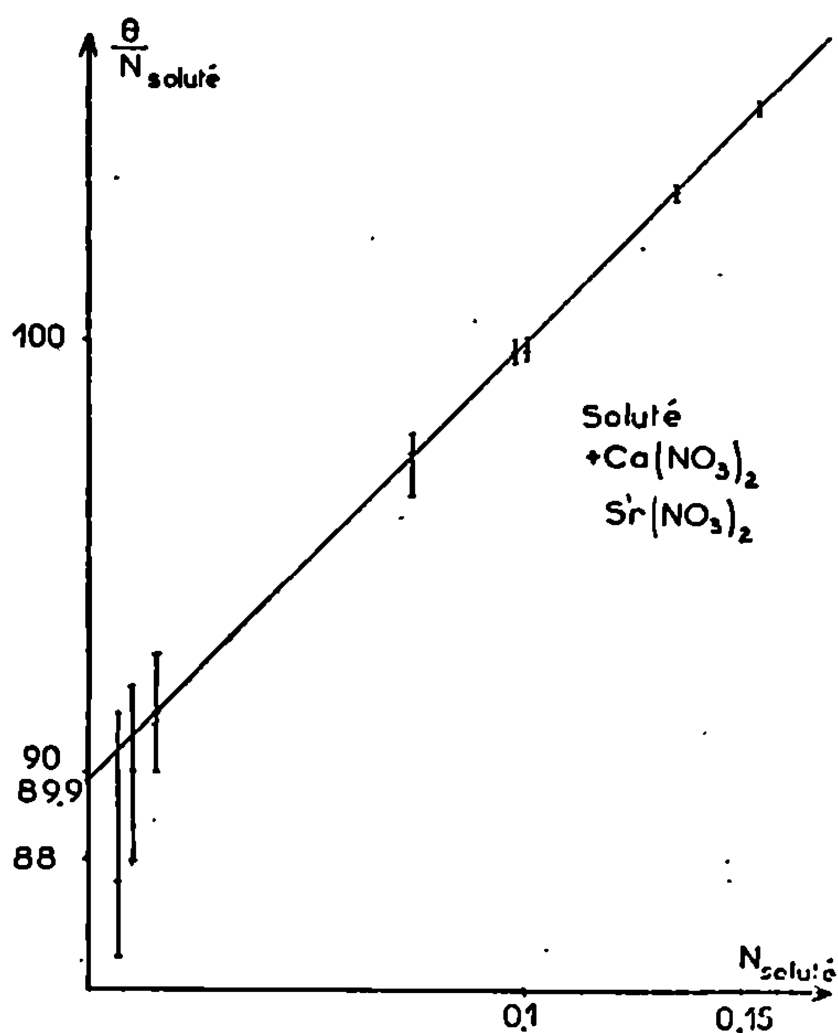


Fig. 5.

La figure 4 donne le liquidus du système $LiNO_3$-$Ca(NO_3)_2$. L'abaissement eutectique (15,79°C) est plus important que pour les deux autres systèmes, la concentration en nitrate de lithium moins élevée $N_{Li} = 0{,}840$.

Si la même comparaison est effectuée pour les mélanges contenant le nitrate de potassium [(3), (4), (5)] ou le nitrate de sodium (6) comme solvant

les mélanges contenant du nitrate de calcium présentent encore cette particularité.

La figure 5 rassemble les variations de $\theta/N_{\text{soluté}}$ en fonction de $N_{\text{soluté}}$ pour les deux mélanges.

Il s'en suit une valeur de 88,5 pour la limite, à l'origine des concentrations en corps dissous, du rapport $\theta/N_{\text{soluté}}$; ce qui permet de calculer une chaleur de fusion de 6 250 cal/mole pour le nitrate de lithium pur. Cette valeur se situe entre celle proposée à partir de mesures cryoscopiques par Franzosini (6 380 cal/mole) et celle donnée par Janz (7) (6210 cal/mole) à partir de déterminations calorimétriques.

Le calcul du coefficient d'activité du nitrate de lithium dans ces deux mélanges permet :

a. de considérer le mélange $LiNO_3$-$Sr(NO_3)_2$ comme *idéal* jusqu'à l'eutectique;

b. de considérer le mélange $LiNO_3$-$Ca(NO_3)_2$ comme *régulier*, l'énergie d'interaction μ^E_{Li}/N^2_{Ca} étant de — 880 cal/mole.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) C. Sinistri et P. Franzosini, *La Ric. Scient.*, A, 3, n° 4, série 2, p. 449.
(2) Y. Doucet et C. Vallet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1517.
(3) Y. Doucet et C. Vallet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2884.
(4) Y. Doucet, C. Vallet et M. Gaune-Escard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5455.
(5) Y. Doucet et C. Vallet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1181.
(6) Non publié.
(7) G. J. Janz, *Molten Salts Handbook*, Academic Press, 1967.

(*Laboratoire de Thermodynamique des Sels fondus, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.*)

THERMOCHIMIE. — *Enthalpie de formation, à 1280°K, d'alliages liquides argent-étain et argent-germanium.* Note (*) de MM. **Robert Castanet** et **Marc Laffitte**, transmise par M. Albert Tian.

Les auteurs ont déterminé l'enthalpie de formation, à 1280°K, des alliages liquides d'argent et d'étain d'une part, d'argent et de germanium d'autre part. La méthode utilisée est une méthode de chute d'étain ou de germanium dans l'argent liquide, sous atmosphère d'argon. L'appareil utilisé est un calorimètre haute température, à flux, réalisé selon une nouvelle technologie.

L'appareil employé est un microcalorimètre du type de ceux qui sont utilisés au Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C. N. R. S. de Marseille. Il nous permet de travailler entre 350 et 1400°K. Les piles thermoélectriques détectrices en platine et platine-rhodié sont placées dans un bloc isotherme en alumine. Les entretoises soutenant les couples sont également en alumine. L'ensemble se trouve dans un four thermorégulé ou programmé.

Nous étudions, à 1280°K, l'enthalpie de la réaction



$$x\,A_l + y\,B_l \rightarrow (A_x B_y)_l \qquad (\Delta H_M),$$

en fonction de la fraction molaire $N_A = x/(x+y)$.

La méthode choisie est une méthode de chute. La constituant A liquide se trouve en équilibre thermique au fond de la cellule calorimétrique. Le mélange est produit par la chute dans cette cellule du constituant B maintenu jusqu'alors en équilibre thermique à la température ambiante. Il s'agit donc de mesures directes et non de calorimétrie de dissolution. Le mélange s'effectue sous une légère surpression d'argon qui exclut toute oxydation. Les métaux utilisés sont des produits de très haute pureté (argent : 99,999 %; étain : 99,9999 % en atomes), à l'exception du germanium (99,9 % en atomes).

Les phénomènes thermiques enregistrés sont les suivants :

1° enthalpie d'échauffement du métal solide B de la température ambiante T_a à sa température de fusion T_f :

$$\Delta H_1 = \int_{T_a}^{T_f} C_S\, dt,$$

où C_S est la chaleur spécifique du métal B solide;

2° enthalpie de fusion du solide B : ΔH_f;

3° enthalpie d'échauffement du métal B liquide de T_f à 1280°K :

$$\Delta H_2 = \int_{T_f}^{1280} C_L\, dt,$$

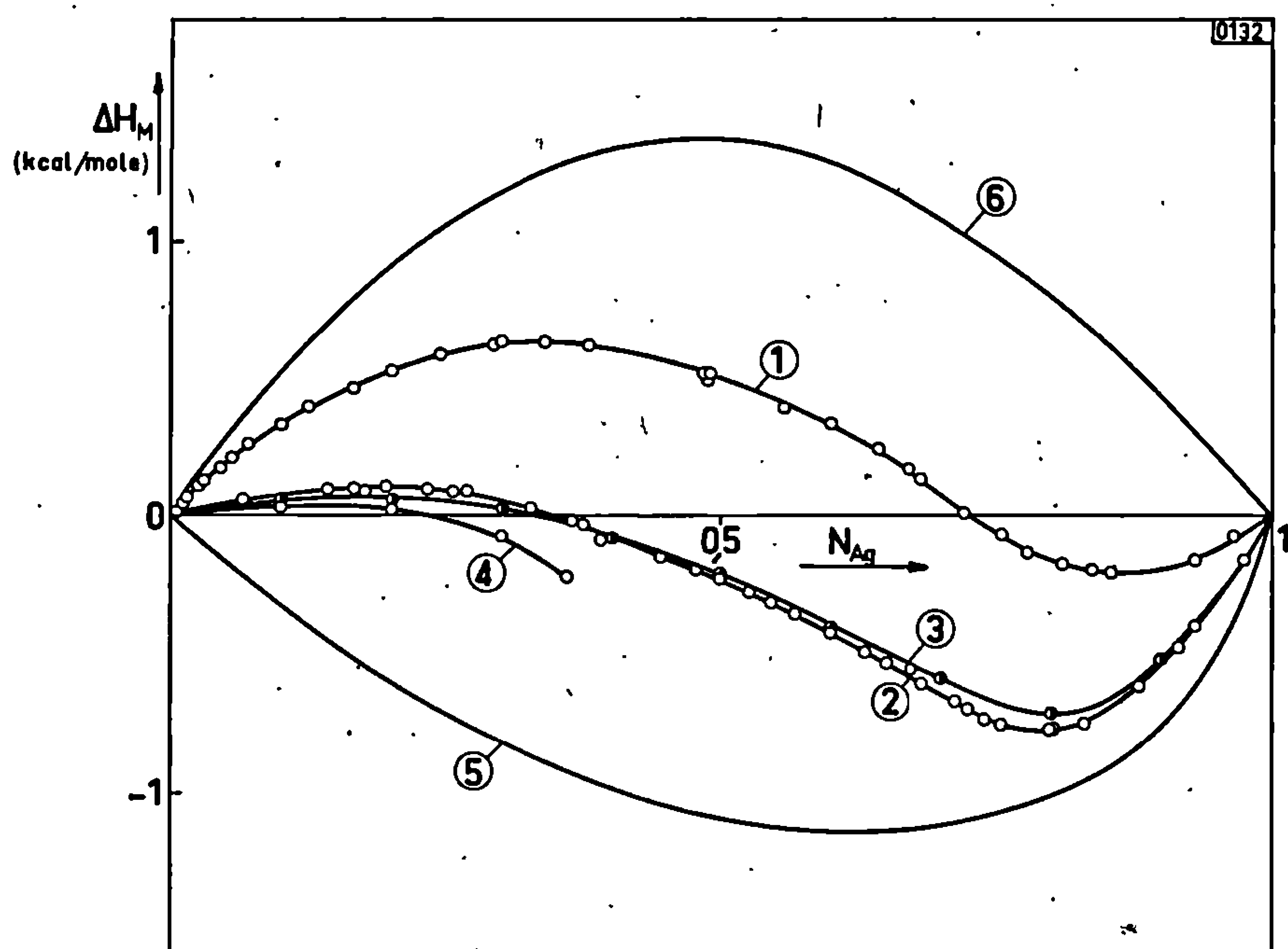
où C_L est la chaleur spécifique du métal B liquide;

4° enthalpie de mélange des métaux A et B : ΔH_M.

L'énergie cinétique due à la chute est négligeable ici par rapport aux effets thermiques principaux, ainsi que nous l'avons vérifié.

Les trois premiers effets sont évalués par une série d'essais de chute de métal B dans du métal B. L'enthalpie de mélange ΔH_M est obtenue par différence entre l'effet de chute de B dans A et de B dans B.

Nous avons d'abord déterminé l'enthalpie de formation du système argent-étain pour toute la gamme de concentration. Ce binaire a été très



Enthalpies de formation des alliages liquides Ag-Sn et Ag-Ge
à partir des constituants liquides :
Courbe 1 : système Ag-Ge. Nos résultats, 1280°K;
» 2 : » Ag-Sn. Nos résultats, 1280°K;
» 3 : » Ag-Sn. Réf. ([1]), 1248°K;
» 4 : » Ag-Sn. Réf. ([2]), 723°K;
» 5 : » Ag-Sn. Réf. ([3]), 1050°K;
» 6 : » Ag-Sn. Réf. ([4]), 685°K.

étudié (*cf.* figure), mais les résultats sont très divergents à l'exception de ceux de Kleppa et de Wittig. La faible divergence constatée entre les résultats de ces derniers peut s'expliquer par la grande différence entre les températures de travail (525°). On voit que nos propres mesures (courbe 2) :

N_{Ag}...	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95
ΔH_M..	+45	+75	+100	+45	—75	—225	—420	—640	—765	—535	—300

sont en bon accord avec celles de ces deux auteurs.

Nous avons, de la même manière, étudié le système analogue argent-germanium à la même température. Nos résultats sont représentés par

la courbe 1 :

N_{Ag}	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95
ΔH_M	+190	+325	+525	+630	+600	+490	+325	+75	—160	—190	—110

L'enthalpie de mélange à dilution infinie de l'argent dans le germanium a été trouvée égale à $+4600 \pm 400$ cal. mole^{-1}.

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) F. E. Wittio et E. Gehring, *Z. Nalurfors.*, 18 *a*, n° 3, 1963, p. 351-362.

(2) O. J. Kleppa, *Acla Met.*, 8, n° 9, 1955, p. 255-259 et *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 842-846.

(3) M. Kawakami, *Sci. Repts. Tôhoku Imp. Univ.*, 1, 19, 1930, p. 521.

(4) R. O. Frantik et H. J. Mc Donald, *Trans. Electro. Chem. Soc.*, 88, 1945, p. 253-262.

(*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C. N. R. S.,
26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-potentiel d'une électrode d'or au contact de solutions aqueuses de nitrate de potassium.* Note (*) de M. **Jean Clavilier** et Mme **Nguyen Van Huong**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie sur les courbes capacité différentielle-potentiel de l'électrode d'or au contact de solutions de nitrate de potassium l'influence de la fréquence de mesure et celle de la concentration de l'électrolyte. On obtient, en identifiant le potentiel du minimum de la courbe C (V) de la solution 0,005 M au potentiel de charge nulle de l'or, la valeur de — 0,07 V c. c. s.

Nous avons montré [1] que l'électrode d'or au contact d'un électrolyte indifférent neutre donnait dans un grand domaine de polarisation des courbes capacité différentielle-potentiel C(V) comparables à celles obtenues avec l'électrode de mercure et qu'il était possible de déterminer le potentiel de charge nulle en traçant ces courbes avec des électrolytes dilués dont les ions ne présentent pas une forte adsorption spécifique.

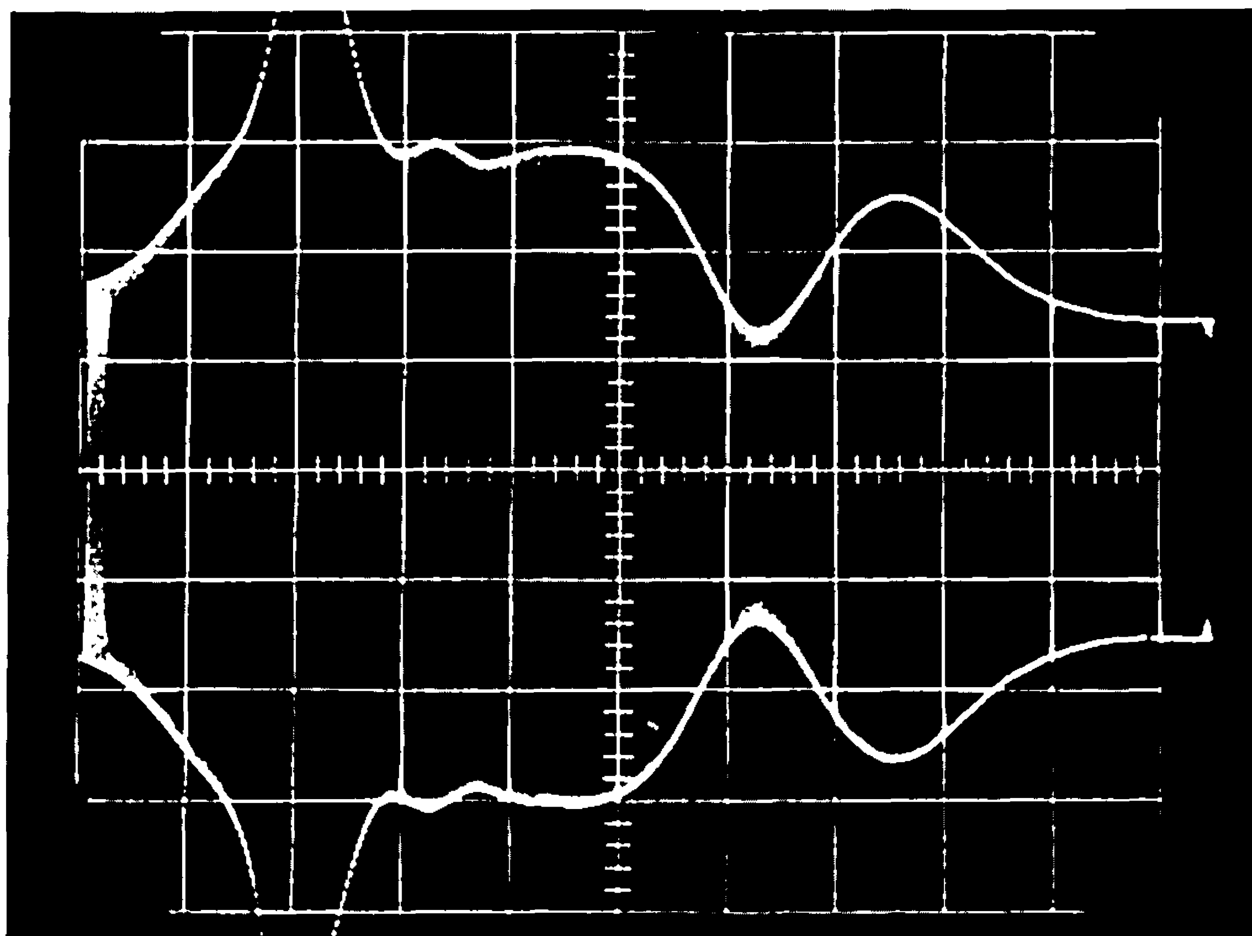


Fig. 1. — Oscillogramme d'une courbe capacité différentielle-potentiel du système Or-KNO_3 0,005 M.

La méthode de mesure, déjà décrite [2], ne donnait de bons résultats qu'aux fréquences supérieures à 50 Hz, ce qui limitait son emploi aux solutions de concentration supérieure à 0,015 M. En diminuant le rapport du bruit de fond au signal mesuré, on a pu étendre la limite inférieure des fréquences de mesure à 15 Hz, ce qui a permis d'étudier des solutions jusqu'à la concentration 0,005 M.

La technique de préparation des électrodes d'or sphériques est donnée dans la référence [1]. Les solutions ont été préparées à partir d'eau bidistillée

sur permanganate de potassium acidifié et de nitrate de potassium *pro analysi* maintenu fondu pendant 20 h à 350°C et recristallisé dans cette eau.

Les courbes capacité différentielle-potentiel C (V) et intensité-potentiel (que nous n'étudierons pas ici) ont été relevées dans des solutions agitées (pour éliminer rapidement les variations de pH de la solution près de l'électrode, dues à la formation ou à la réduction des oxydes superficiels) et désaérées par un barbotage d'argon U.

L'oscillogramme (*fig.* 1) représente les variations de l'amplitude crête à crête du courant sinusoïdal de fréquence 20 Hz au cours d'un balayage anodique du domaine de polarisation (— 0,9 + 1,2 V e. c. s.) pour une

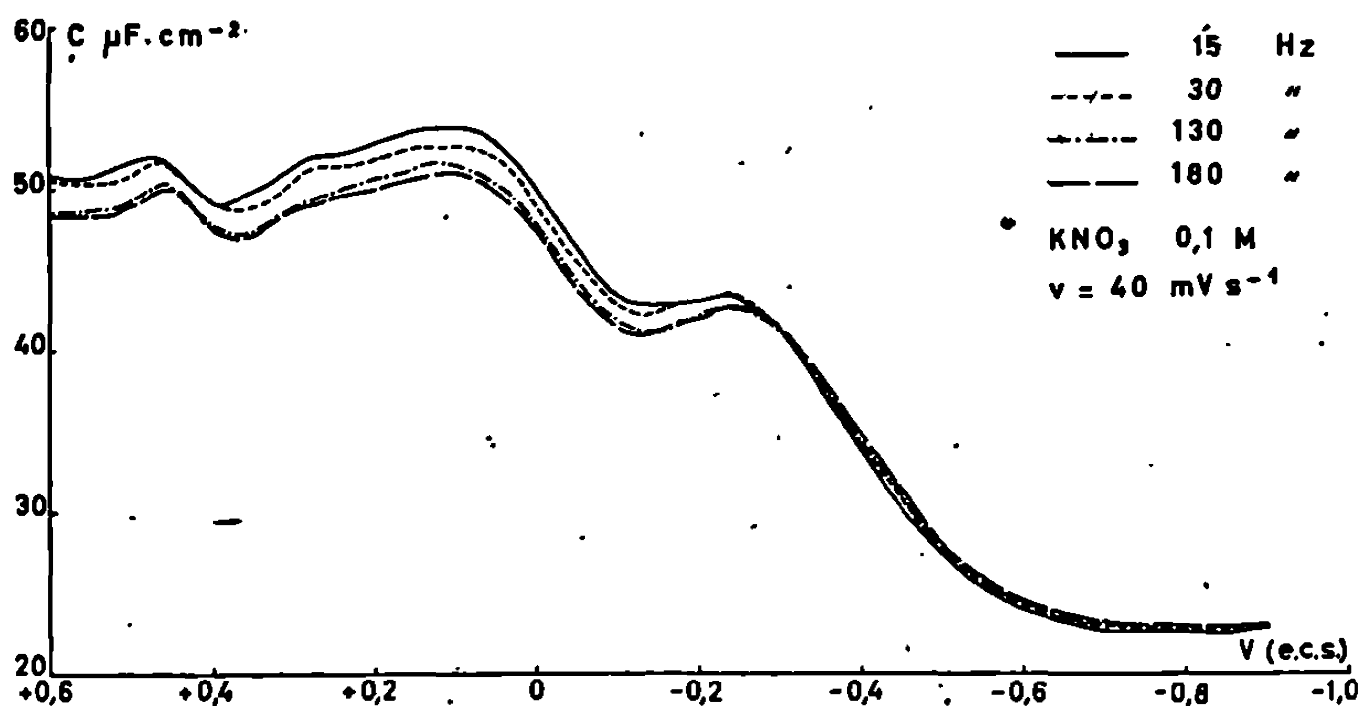


Fig. 2. — Influence de la fréquence sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système Or-KNO_3 0,1 M.

électrode d'or au contact d'une solution KNO_3 0,005 M. Ce courant étant proportionnel au module de l'admittance, on a admis ([2]) qu'il était aussi proportionnel à la capacité différentielle C du système. L'oscillogramme représente alors la fonction C (V) qui passe par un minimum très prononcé dans la région du potentiel de charge nulle.

Les courbes C(V) de la figure 2, obtenues avec une électrode d'or au contact d'une solution KNO_3 0,1 M, ont été relevées au cours du sens anodique d'un balayage permanent du domaine de polarisation à la vitesse de 40 mV.s^{-1}, les fréquences de mesure étant comprises entre 15 et 180 Hz. On constate que les variations de la capacité avec la fréquence de mesure, dans le domaine cathodique, ne sont pas supérieures, pour une même électrode, aux erreurs de mesure ($<$ 3 %). Une dispersion maximale de 6 % apparaît vers + 0,1 V e. c. s. Ce réseau de courbes constitue une vérification de la validité de l'approximation utilisée pour calculer C ([2]) dans tout le domaine de polarisation où aucun phénomène faradique n'est décelable sur la courbe I (V). On a vérifié également que la capacité calculée est indépendante de l'amplitude de la tension sinusoïdale imposée au

système (pour les deux valeurs : 10 et 5 mV eff.). On a vérifié que la technique de mesure permettait de calculer, avec une précision de l'ordre de 2 %, pour toutes les fréquences utilisées, la capacité d'un circuit constitué d'éléments capacitifs et résistifs étalons associés en série suivant un schéma équivalent à l'électrode idéalement polarisée, les valeurs de ces éléments étant choisies de manière à se rapporter à tous les cas expérimentaux envisagés dans cette Note.

La figure 3 représente l'influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes C (V) mesurées à 20 Hz. Sur ce graphique, le potentiel est repéré directement par rapport à l'électrode à calomel saturée, aucune

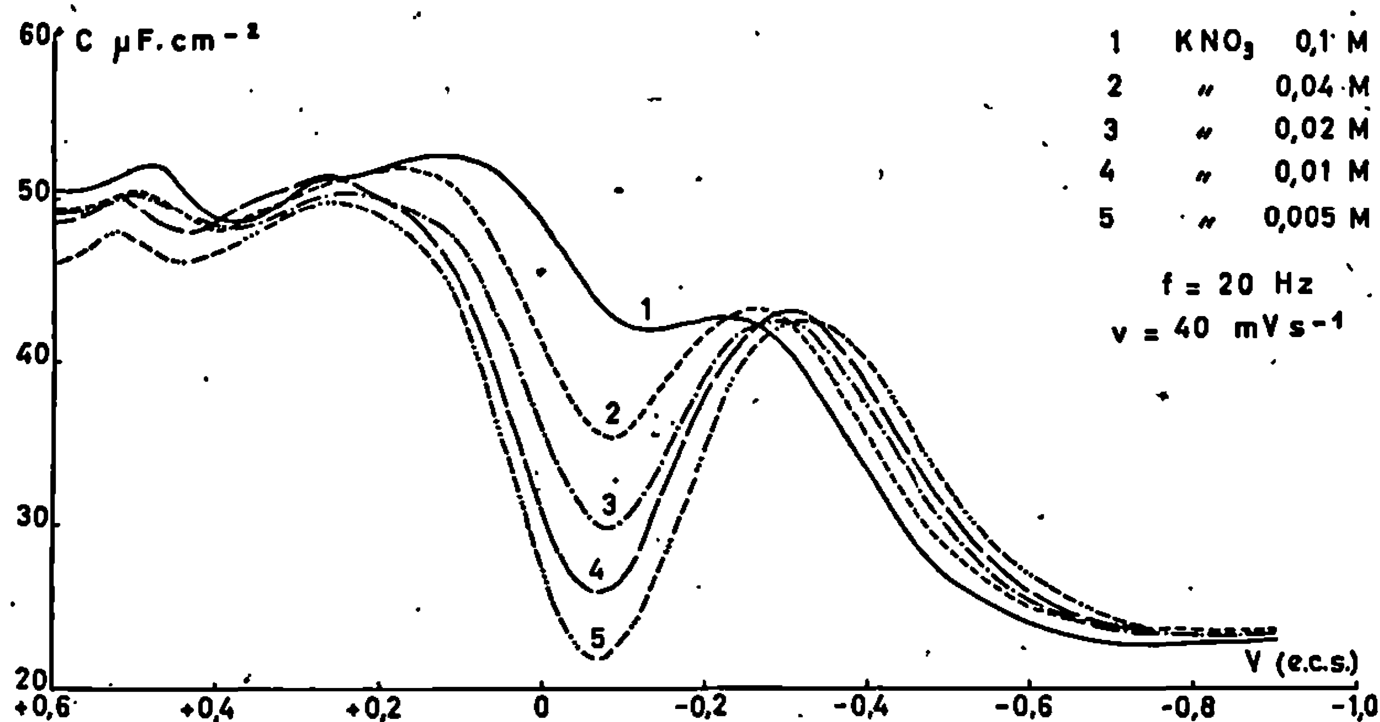


Fig. 3. — Influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système Or-KNO_3.

correction du potentiel de jonction n'y est apportée, l'indétermination sur les valeurs de potentiel lues est de 10 mV.

Dans la zone de potentiel comprise entre + 0,1 et — 0,2 V e. c. s., un minimum apparaît sur les courbes C (V), dont la valeur est d'autant plus petite que la dilution est plus grande. On remarque un léger déplacement anodique du potentiel du minimum lorsque la concentration de l'électrolyte diminue, on peut en déduire l'existence d'une faible adsorption spécifique des ions NO_3^-, compte non tenu des modifications du potentiel de jonction.

Dans le cas d'un électrolyte *z* — *z* valent ne présentant pas d'adsorption spécifique de ses ions, le potentiel du minimum de la courbe C (V) pour une solution diluée coïncide avec le potentiel de charge nulle du métal. Dans le cas du nitrate de potassium, le potentiel de charge nulle de l'or se situerait vers — 0,07 V e. c. s, mais dans l'hypothèse d'une adsorption spécifique des ions NO_3^-, cette valeur ne correspondrait pas à la valeur exacte du potentiel de charge nulle du métal.

De + 0,6 à — 0,25 V e. c. s., les courbes se classent dans un ordre par rapport à celui des dilutions et cet ordre s'inverse vers — 0,25 V e. c. s.

Les capacités passent alors par une valeur maximale comprise entre 42,5 et 43 $\mu F.cm^{-2}$ à un potentiel d'autant plus cathodique que la dilution est plus grande. Ces valeurs maximales sont atteintes pour des valeurs de la charge superficielle de l'électrode q^M comprises entre — 7 et — 8 $\mu C.cm^{-2}$ dans une représentation des courbes C (q^M) obtenues selons Grahame et coll. (4) et pour lesquelles le potentiel de charge nulle est déterminé par le minimum de la courbe C (V) de la solution la plus diluée (0,005 M). Les courbes C (V) tendent vers une valeur commune 23,3 ± 0,4 $\mu F.cm^{-2}$ à l'extrémité cathodique. On peut remarquer que des réseaux de courbes C (V) obtenues avec les électrodes à goutte de gallium présentaient du côté cathodique du point de charge nulle un maximum ayant des caractéristiques comparables (3) à celui observé sur l'or.

On a montré, dans ce travail, qu'en présence d'une chute ohmique importante dans la cellule d'étude, il est possible, en travaillant à des fréquences suffisamment basses, d'obtenir des courbes C(V) qui mettent en évidence le minimum très prononcé correspondant à la région du potentiel de charge nulle dans laquelle la capacité mesurée est déterminée essentiellement par la partie diffuse de la couche double.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) M. Petit et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 145.

(2) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.

(3) A. N. Frumkin, N. B. Grigorev et I. A. Bagotskaya, *Elektròkhim.*, 2, 1966, p. 329.

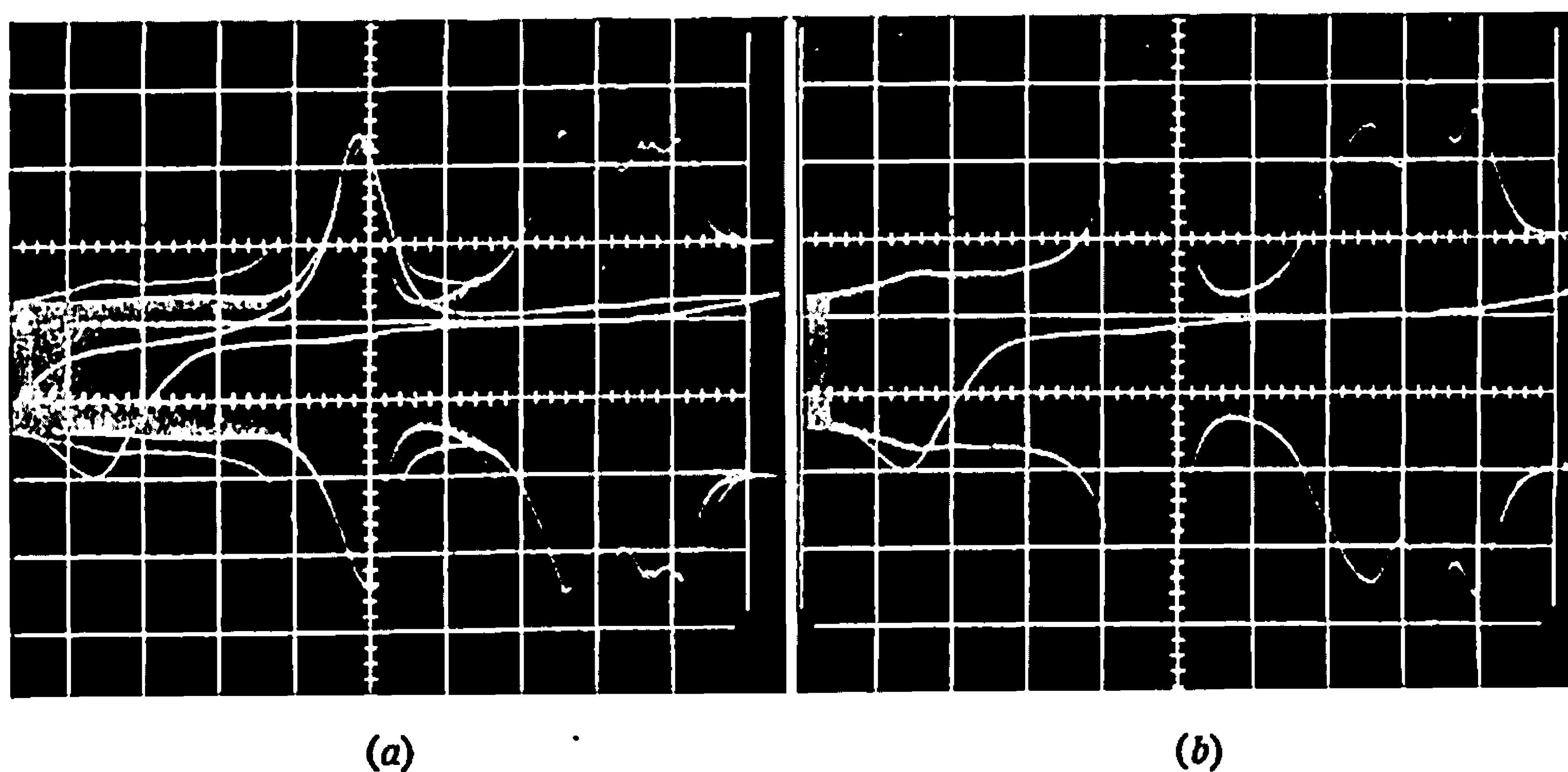
(4) D. C. Grahame, E. M. Coffin, I. J. Cummings et M. A. Poth, *J. Chem. Phys.*, 74, 1952, p. 1207.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'adsorption de la pyridine sur des électrodes d'or d'orientation* {100}. *Comparaison avec les résultats obtenus sur d'autres électrodes monocristallines.* Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin** et M. **Georges Valette**, présentée par M. Georges Champetier.

Les courbes capacité différentielle-potentiel obtenues sur des électrodes d'or monocristallines d'orientation {100} au contact de solutions de sulfate neutre de potassium 0,2 M contenant différentes teneurs en pyridine sont comparées à celles obtenues sur d'autres électrodes d'or monocristallines.

Les conditions expérimentales de ce travail ont déjà été publiées [(1), (2)]. Les résultats obtenus sur des électrodes planes monocristallines d'orientations (111) et (110) (2) présentaient certaines similitudes avec ceux obtenus sur des électrodes d'or sphériques (3).



(*a*) (*b*)

Fig. 1.

(*a*) Balayage anodique et cathodique.

(*b*) Balayage anodique seulement.

Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1}; fréquence : 130 Hz.

Axe X : 0,2 V/carreau, extrémité droite du domaine de potentiel balayé, — 0,88 V (e. c. s.).

» Y : courant de réduction porté suivant le sens positif.

Les électrodes d'orientation (100) dans le même domaine de potentiel que celui exploré pour les plans (111) et (110) (— 0,88 V à + 1,2 V e. c. s.) se comportent, en solution 0,2 M contenant 6,1 . 10^{-3} M de pyridine, comme il est indiqué sur la figure 1 où sont donnés les enregistrements simultanés des courbes capacité différentielle-potentiel C (V) et intensité-potentiel I (V). Dans le domaine cathodique on observe pour les deux sens de balayage (*fig.* 1 *a*) trois pics d'amplitudes différentes qui ne correspondent à aucune

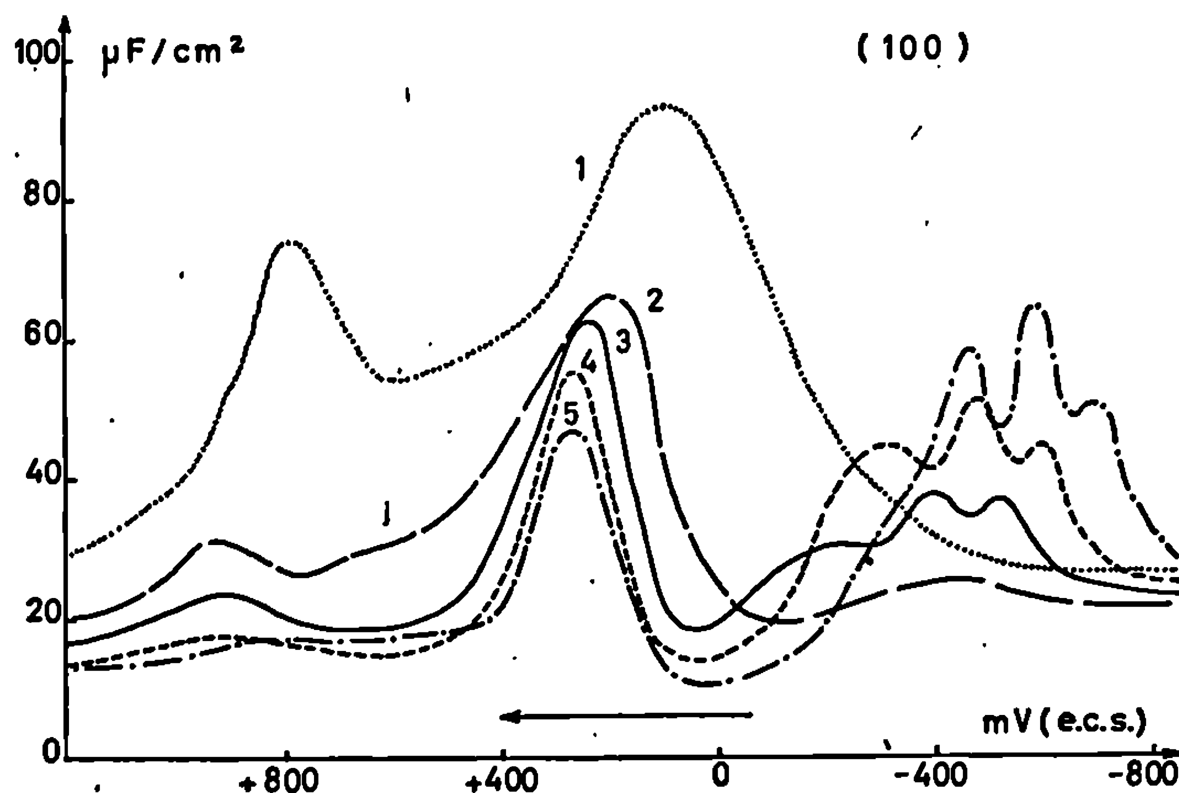


Fig. 2. — Influence de la concentration en pyridine sur les courbes capacité différentielle-potentiel.

1 : C=O; 2 : 1,23.10⁻⁴ M; 3 : 1,23.10⁻³ M; 4 : 6,15.10⁻³ M; 5 : 6,15.10⁻² M.

Concentration en K_2SO_4 0,2 M; fréquence : 380 Hz.

Électrodes d'or plane d'orientation (100). Vitesse de balayage : 40 mV.s⁻¹.

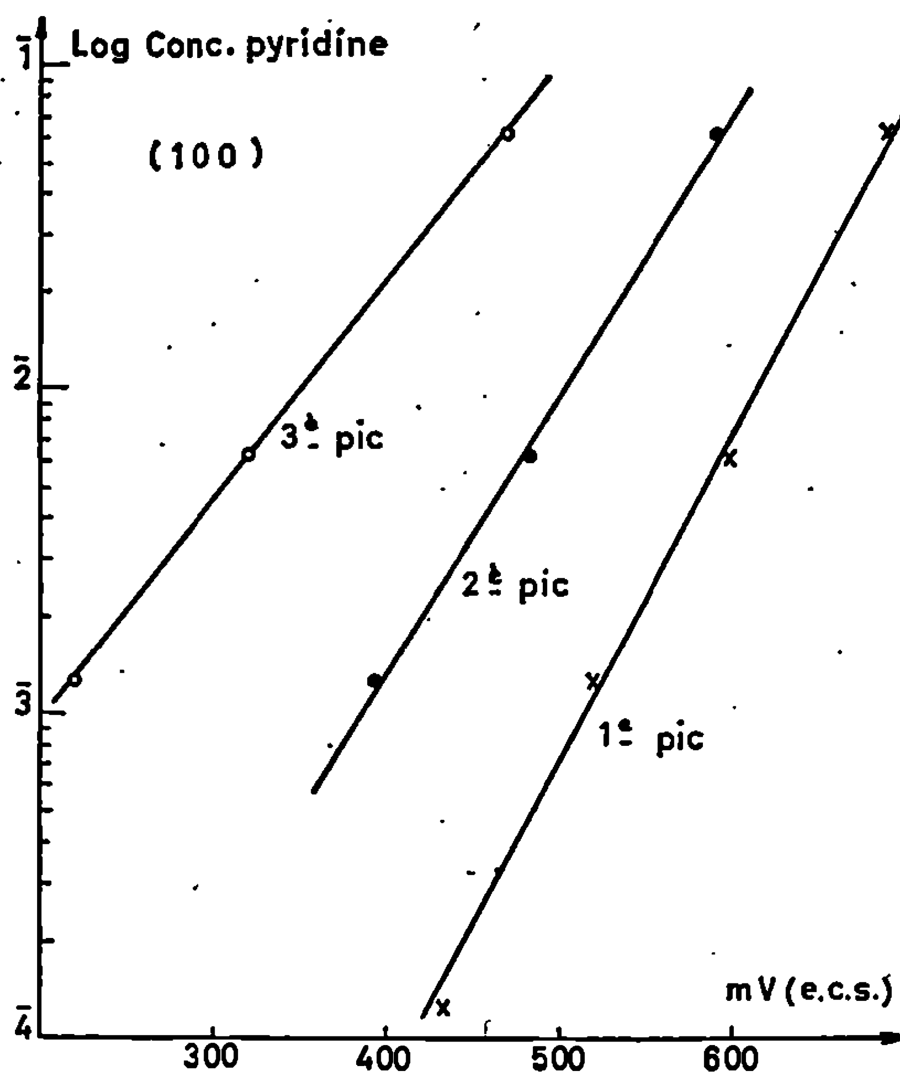
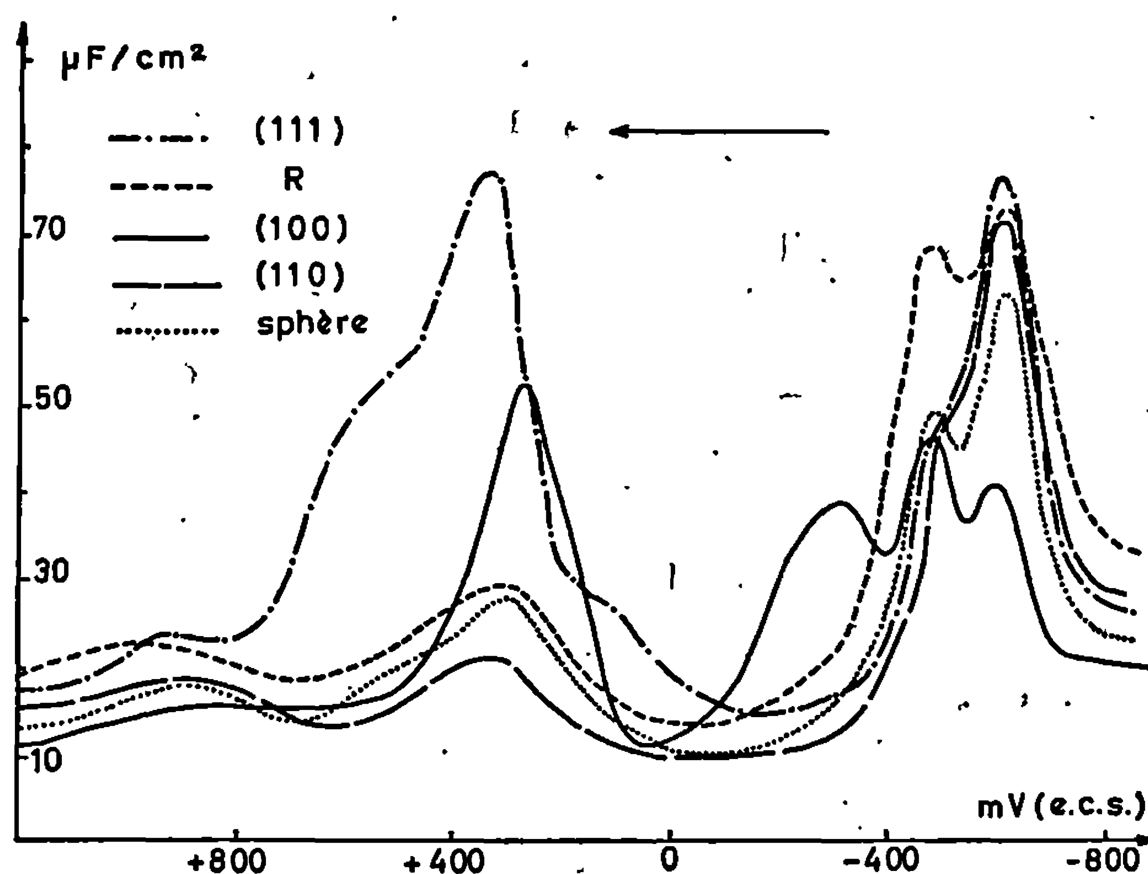
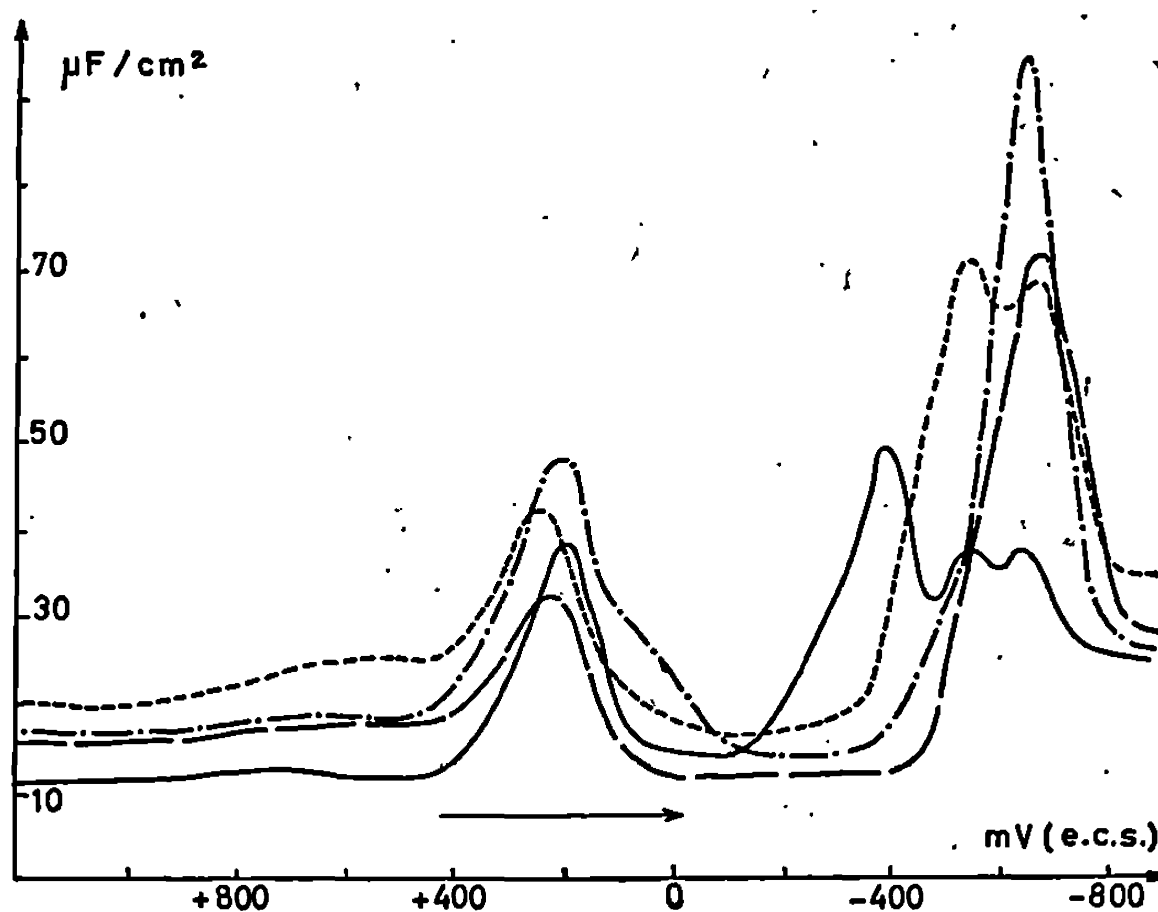


Fig. 3. — Variation des potentiels des pics cathodiques observés lors d'un balayage anodique pour une électrode plane monocristalline d'orientation (100) en fonction de la teneur en pyridine d'une solution 0,2 M en sulfate de potassium.

réaction faradique décelable sur la courbe I (V), comme il a été dit [(2), (3)] le faible courant observé provient de la brusque variation de la capacité dans cette zone de potentiel.



(*a*)



(*b*)

Fig. 4. — Comparaison des résultats obtenus en balayant à 40 mV.s⁻¹ en solution 0,2 M en sulfate de potassium additionné de 6,15.10⁻³ M de pyridine pour les plans (111), (110), (100), R, et pour une électrode sphérique.

Fréquence de mesure : 130 Hz.

(*a*) balayage anodique; (*b*) balayage cathodique.

Sur la figure 1 *b* l'oscillogramme lors d'un balayage anodique seul est donné. Dans le domaine anodique on observe un pic de grande amplitude sur la courbe C (V) qui ne correspond à aucun courant sur la courbe I (V), lors de la formation de l'oxyde il n'y a pas apparition de pic sur la courbe C (V), tandis que au cours du balayage cathodique on observait un pic de capacité lors de la réduction de l'oxyde.

Les résultats ci-dessus ont été observés sur quatre monocristaux différents d'orientation (100).

Les courbes C (V) sont relevées à l'équilibre du phénomène d'adsorption car, en première approximation, elles sont indépendantes de la vitesse de balayage, l'amplitude des pics varie légèrement avec la vitesse de balayage, mais l'aspect général reste le même.

Sur la figure 2 on donne les courbes C (V) pour différentes concentrations en pyridine pour une fréquence de 380 Hz. A l'extrémité cathodique les valeurs de capacité tendent toutes à rejoindre celle obtenue sans pyridine dans la solution, il n'y a donc pas alors adsorption. L'amplitude des trois pics cathodiques varie avec la concentration en pyridine. Les potentiels de ces trois pics varient linéairement en fonction du logarithme de la concentration (*fig.* 3). Tout ceci fait penser qu'ils peuvent être tous les trois des pics d'adsorption. Par contre, comme pour les orientations (111) et (110) ([2]), l'amplitude du pic anodique varie en raison inverse de la concentration.

Pour une concentration $6{,}15.10^{-3}$ M en pyridine, faisant varier la concentration en sulfate, on observe une courbe C (V) ayant le même aspect général pour 0,5 M, alors que pour 0,02 M, cependant le troisième pic — dont le maximum se place autour de 320 mV (e. c. s.) en solution 0,2 M — se dédouble, on a donc alors quatre pics cathodiques et toujours un seul pic anodique.

Les courbes C (V) obtenues en solution 0,2 M en sulfate de potassium contenant $6{,}15.10^{-3}$ M de pyridine pour les plans (100), (111), (110) sont regroupées sur la figure 4, en (*a*) on pourra comparer les résultats obtenus lors d'un balayage anodique, en (*b*) ceux obtenus lors d'un balayage cathodique. On a également porté les résultats obtenus sur le plan R tel que nous l'avons déjà défini ([4]), ceux-ci sont très voisins de ceux obtenus sur les électrodes sphériques d'or ([3]), c'est-à-dire dans le domaine cathodique un pic principal et un pic secondaire séparés d'environ 0,120 mV et un pic anodique de moindre amplitude.

Pour la concentration $6{,}15.10^{-3}$ M en pyridine, pour les quatre plans et la sphère, le potentiel du premier pic cathodique se situe vers 640 mV $\pm$ 20; le second pic, quand il existe, vers 480 mV (balayage anodique) ou vers 540 mV (balayage cathodique). Le pic anodique est plus ou moins important suivant le plan considéré (balayage anodique).

(*) Séance du 8 juillet 1968.

([1]) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.

([2]) A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 127.

([3]) M. Petit, Nguyen Van Huong et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 300.

([4]) A. Hamelin, J. Clavilier et G. Valette, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 435.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Formation et évolution d'une structure polygonisée dans un monocristal d'aluminium : Étude par microscopie électronique et micrographie par rayons X.* Note (*) de Mme **Alice Le Lann** et M. **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons utilisé simultanément deux techniques pour étudier la polygonisation d'un monocristal d'aluminium de haute pureté au cours de traitements thermiques à températures croissantes : la microscopie électronique en transmission permet de saisir le début du phénomène, tandis que la micrographie par rayons X rend compte de l'évolution ultérieure de la sous-structure formée.

La polygonisation des métaux fut d'abord étudiée par micrographie optique ainsi que par des méthodes de rayons X comme la méthode de focalisation à grande distance de Guinier-Tennevin ([1]). Ces techniques indiquaient que des traitements thermiques à température relativement élevée (450°C dans le cas de monocristaux d'aluminium de zone fondue, 500 à 600°C pour des aluminiums moins purs) étaient nécessaires pour transformer une structure écrouie en une structure polygonisée, c'est-à-dire formée de sous-grains désorientés entre eux ([2]). Un peu plus tard, un aspect complémentaire des structures polygonisées apparut lorsque la microscopie électronique en transmission permit l'observation directe des dislocations dans un métal. On s'aperçut alors, qu'à des températures aussi faibles que 150°C dans le cas d'un alliage Al-Zn, les dislocations s'organisaient en réseaux de polygonisation ([3]).

Nous pensons que le désaccord entre les températures déterminées par les différentes techniques peut s'expliquer par le fait que la microscopie électronique en transmission permet de saisir à son début la formation d'un état polygonisé, tandis que les techniques plus anciennes ne sont sensibles qu'à partir d'un certain degré d'évolution de la sous-structure formée.

Cependant, la microscopie électronique en transmission n'étant pas adaptée à l'étude des transformations macroscopiques d'une structure, il était nécessaire de disposer d'une nouvelle technique susceptible de résoudre dans son ensemble le problème de l'évolution des sous-structures de polygonisation; c'est pourquoi nous avons mis au point une méthode de micrographie par rayons X particulièrement sensible, associant à la représentation micrographique des sous-grains, des indications sur la valeur et le sens de leurs désorientations ([4]). Nous présentons ici les résultats concernant l'étude d'un monocristal d'aluminium de zone fondue; nous ne l'avons que très légèrement déformé (par allongement de 0,3 %) de façon à rester dans les meilleures conditions de résolution des micrographies. Il a été alors possible de les interpréter à la lumière des observations faites en microscopie optique (lignes de glissement) et en microscopie électronique en transmission (cellules d'écrouissage). Nous

avons suivi l'évolution de cette structure de déformation au cours de traitements thermiques successifs effectués à des températures croissantes.

Le monocristal étudié avait une orientation telle que la rotation du réseau imposée par les mordaches de la machine de traction au cours du développement du premier système de glissement pouvait être compensée par l'intervention d'un deuxième système de glissement, principalement à l'intérieur des bandes de déformation ([5]). On distingue effectivement sur les micrographies deux systèmes d'éléments de structure fortement réfléchissants ([6]); mais l'observation des micrographies à différents grandissements révèle plusieurs sous-structures de taille décroissante inscrites les unes dans les autres. Aux faibles grossissements (*fig.* 1 *a*), on observe une configuration analogue aux faisceaux de lignes de glissement que révèle la micrographie optique sur des échantillons polis avant déformation. Ces faisceaux apparaissent formés eux-mêmes de faisceaux élémentaires de quelques dizaines de microns de largeur. Enfin, à plus fort grossissement, on distingue encore un réseau de petites cellules (5 μ de diamètre) (*fig.* 1 *b*); il pourrait s'agir de cellules d'écrouissage dont les parois sont constituées par des écheveaux de dislocations. La formation de cellules au cours d'un écrouissage aussi faible n'a jamais pu être observée par microscopie électronique en transmission, mais il est possible que, par suite de leurs grandes dimensions, ces cellules soient détruites au cours de la préparation des lames minces.

Le monocristal a ensuite subi plusieurs traitements thermiques de 16 h à des températures croissantes comprises entre 100 et 600°C. Les micrographies réalisées en oscillation ([4]) après chaque recuit permettent de suivre l'évolution de la structure à l'intérieur d'une bande de déformation (*fig.* 1 *c* à 1 *h*). On remarque qu'aucune modification sensible de la structure ne se produit avant une température comprise entre 250 et 300°C. Après recuit à 300°C, un réseau de sous-joints parallèles à la trace des bandes de déformation ([7]) devient visible; il s'individualise nettement au fur et à mesure que la température s'élève.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Micrographies par rayons X d'un monocristal d'aluminium de haute pureté allongé de 0,3 % par traction.

Fig. 1 *a* et 1 *b*. — Micrographies en pose fixe avant recuit. 1 *a* (G × 30); 1 *b* (G × 240).

Fig. 1 *c* à 1 *h*. — Micrographies en oscillation d'une même plage du monocristal. (G × 30.)

1 *c* après 16 h de recuit à 150°C;
1 *d* plus 16 h à 250°C;
1 *e* » » à 300°C;
1 *f* » » à 350°C;
1 *g* » » à 400°C;
1 *h* » » à 600°C.

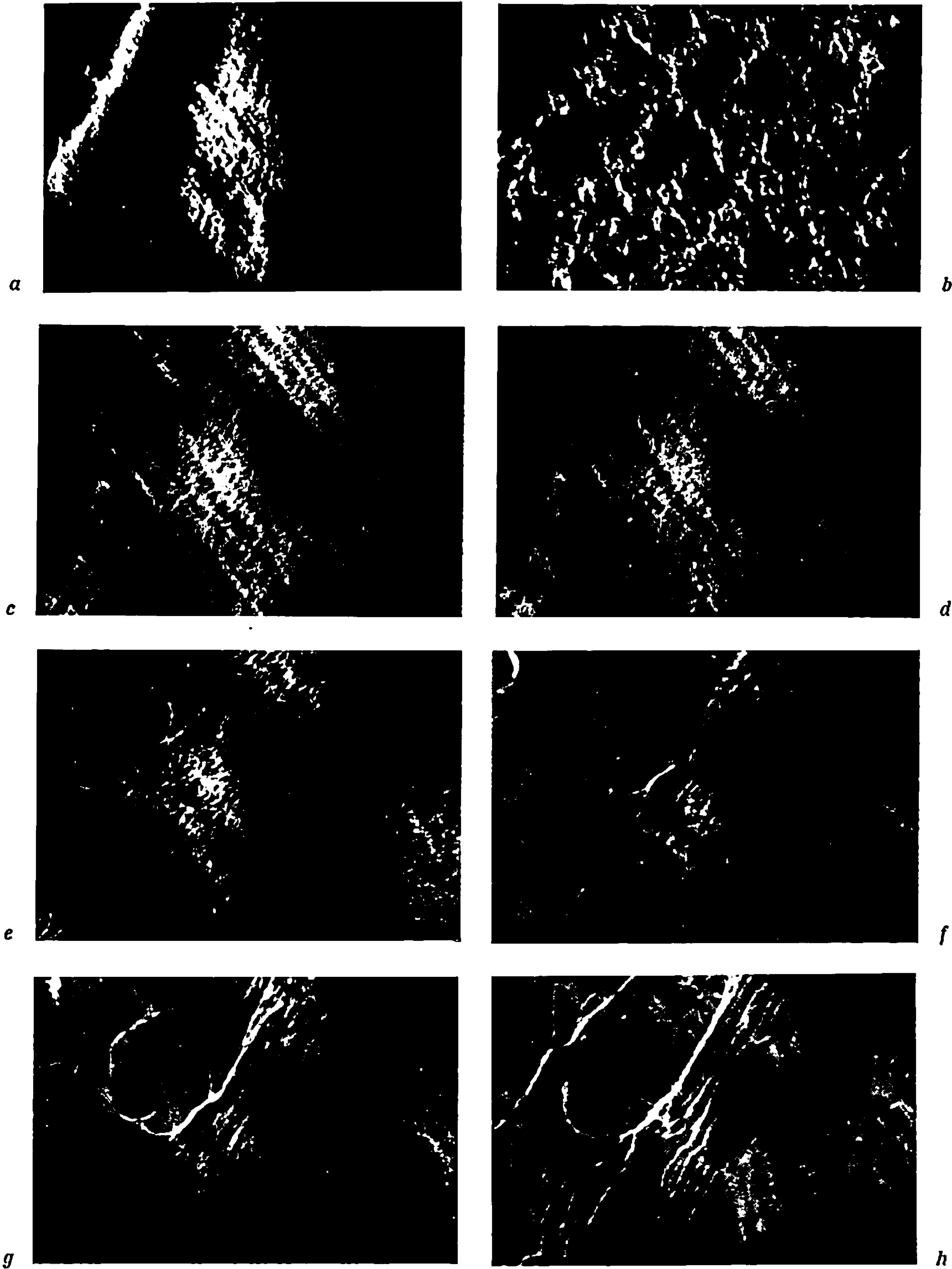


Fig. 1.

Cependant, des observations réalisées par microscopie électronique en transmission sur des échantillons de même pureté, mais il est vrai notablement plus écrouis ([8]) (8 %), indiquent qu'un recuit de 16 h à 100°C suffit à provoquer la formation des premiers réseaux de polygonisation (*fig.* 2 et 3). Il est évident que le pouvoir de résolution de la technique de micrographie par rayons X est beaucoup plus faible que celui

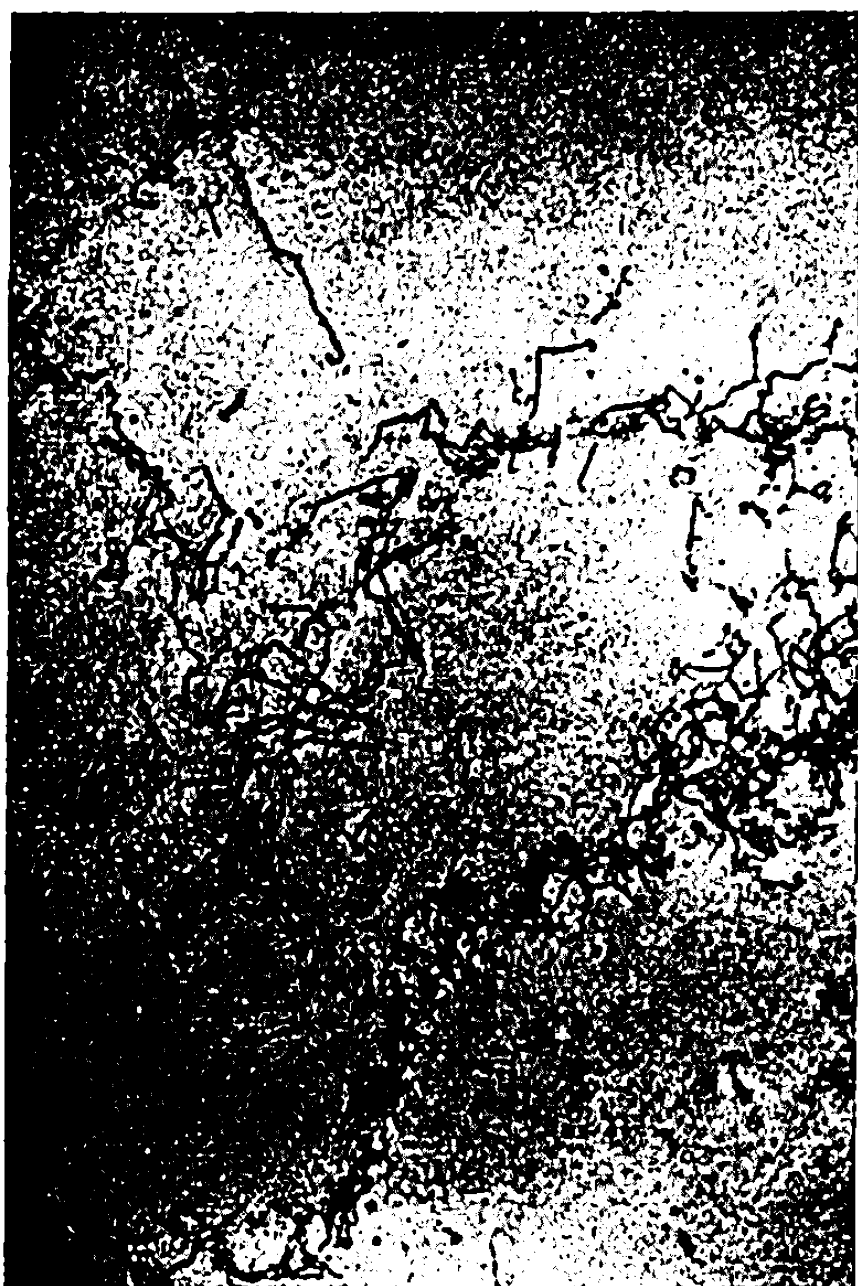


Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 2. — Micrographie électronique. Aluminium de haute pureté allongé de 8 % par traction. Avant recuit. (G × 11 000.)

Fig. 3. — Micrographie électronique. Aluminium de haute pureté allongé de 8 % par traction. Après 16 h de recuit à 100°C. (G × 11 000.)

de la microscopie électronique en transmission. On peut néanmoins affirmer que si les modifications observées par cette dernière méthode se sont effectivement produites dans le monocristal étudié avant 250°C, elles n'en ont pas altéré la structure macroscopique; par contre, comme nous l'avons vu, celle-ci évolue au-delà de 250°C. On peut alors se demander si les transformations qui se déroulent à partir de cette température sont identiques à celles qui se produisent à température moins élevée.

On sait, à la suite d'observations par microscopie électronique en transmission [([3]), ([9])] que la formation des premiers réseaux de polygonisation coïncide avec la disparition des boucles d'écrouissage; on en

déduit que l'afflux de lacunes ou d'interstitiels provenant de la dissolution des boucles favorise la « montée » des dislocations, permettant ainsi la disparition des dislocations isolées et la transformation des parois de cellules d'écrouissage en réseaux de dislocations. En définitive, on peut situer le début du phénomène de polygonisation au moment de la dissolution des boucles. Mais il n'est libéré ainsi qu'une quantité limitée de lacunes ou d'interstitiels et ceci principalement au voisinage des parois de cellules d'écrouissage. Or, les divers mécanismes par lesquels on explique le grossissement d'une sous-structure de polygonisation [(10), (11)] nécessitent une grande mobilité des dislocations dans tout le réseau cristallin. Cette condition ne serait remplie qu'au-delà de 250°C par suite, sans doute, de la création de lacunes d'origine thermique en concentration suffisante.

En conclusion, les micrographies par rayons X montrent qu'il existe dans un monocristal d'aluminium de zone fondue faiblement déformé, une structure macroscopique d'écrouissage présentant de grandes analogies avec la répartition en faisceaux des lignes de glissement telle qu'on peut l'observer par microscopie optique; à plus fort grossissement, on observe à l'intérieur de ces faisceaux une structure cellulaire.

L'étude de la transformation de ce monocristal au cours de traitements thermiques permet de concevoir deux stades dans son évolution vers une structure polygonisée : un stade de formation des réseaux de dislocations se produisant à température peu élevée lors de l'afflux des lacunes provenant des boucles d'écrouissage et un stade d'évolution rapide de la structure macroscopique lorsque la concentration d'équilibre des lacunes thermiques est suffisante. Nous exposerons dans une prochaine Note d'autres résultats expérimentaux venant à l'appui de cette hypothèse.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) A. Guinier et J. Tennevin, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 133.

(2) J. Montuelle, *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, Colloque C. N. R. S., Paris, octobre 1959.

(3) P. Lesbats, *VIIe Colloque de Métallurgie spéciale*, Saclay, p. 25 (P. U. F.).

(4) A. Le Lann et P. Lesbats, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1196; *Rev. Met.*, 64, 1967, p. 477.

(5) B. Jaoul, L. Bricot et P. Lacombe, *Rev. Met.*, 54, 1957, p. 81.

(6) Le monocristal a été poli électrolytiquement après déformation.

(7) Par suite de l'orientation particulière du cristal, il se trouve que la trace de la bande de déformation est ici confondue avec celle du plan de glissement secondaire.

(8) Nous avons d'autre part étudié l'influence du taux d'écrouissage introduit initialement sur la température d'apparition des premiers réseaux de dislocations : bien qu'elle s'élève légèrement lorsque le taux d'écrouissage décroît, elle reste toujours bien inférieure à 250°C.

(9) A. Fourdeux et A. Berghezan, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1462.

(10) S. Amelinckx et W. Dekeyser, *Solid State Physics*, 8, 1959, p. 442.

(11) P. Lesbats, *Thèse*, Paris, 1964; *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 431, 1967, p. 35.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Mécanisme de l'action du bore dans les aciers inoxydables austénitiques.* Note (*) de M. Guy Henry, présentée par M. Georges Chaudron.

De faibles additions de bore améliorent la résistance au fluage des aciers inoxydables austénitiques dérivant du type 18 Cr-10 Ni. Les faits expérimentaux décrits dans cette Note montrent que le bore favorise la germination des carbures sur les dislocations.

De nombreuses recherches [(1) à (6)] ont apporté des preuves concluantes de l'influence bénéfique de faibles additions de bore sur la résistance au fluage d'aciers inoxydables austénitiques du type 18 Cr-10 Ni. Le mécanisme selon lequel agit cet élément n'a pas été élucidé et les hypothèses de travail qui ont été émises à ce sujet font intervenir, en particulier, l'influence du bore sur la vitesse d'autodiffusion intergranulaire du fer et sur la solubilité du carbone à haute température. Hochmann, Plateau et coll. (7), étudiant la structure micrographique après fluage à 650°C d'aciers Cr-Ni du type 18-10, 18-10 Ti, 17-14 Ti, 16-13 Mo, ont observé que la précipitation intracristalline était, d'une façon générale, beaucoup plus dense dans les coulées contenant du bore que dans les coulées sans bore. D'autre part, en présence de cet élément, les zones marginales des joints des grains présentaient une forte densité de fins précipités souvent alignés dans les plans de glissement (*fig.* 1 et 2). Nous avons poursuivi des essais comparables sur des coulées synthétiques du type 16-13 Mo et confirmé ces observations, soit après fluage, soit après des maintiens isothermes à 750°C consécutifs à des traitements de mise en solution à 1200°C, suivis de trempe à l'eau. Le tableau donne les compositions chimiques des coulées étudiées et les résultats des essais de fluage effectués à 650°C sous 16 kg/mm².

Coulées synthétiques d'aciers 16 Cr-13 Ni-Mo.
(Coulées élaborées sous vide à partir de matières premières de bonne pureté.)

Composition chimique.					Résultats des essais de fluage. — Durée de vie jusqu'à rupture (h).
B.	C.	Cr.	Ni.	Mo.	
0	0,09	17	13	2,30	955
0,0035	0,09	17,1	12,5	2,30	1499
0,0060	0,085	17,7	13	2,50	1498
0,0150	0,080	17,8	13,8	2,65	2917

Nous avons, par ailleurs, au cours de cette étude, constaté les faits suivants :

— lorsque le maintien isotherme à 750°C est fait directement à partir de 1200°C, sans trempe intermédiaire à la température ambiante, ou s'il est effectué après trempe à l'eau, non plus sur des échantillons massifs, mais sur des échantillons minces de 1/10 de millimètre d'épaisseur, les différences de structure entre la coulée sans bore et les coulées avec bore disparaissent;

— l'évolution de l'allongement de rupture des coulées avec bore, mesuré par traction à — 196°C, dépend également, comme le montrent les courbes de la figure 5, du mode de traitement thermique.

Ces observations peuvent s'interpréter si l'on suppose que ce sont les dislocations créées par les déformations de trempe qui, dans les coulées avec bore, servent de germes aux précipités intracristallins. On sait que le refroidissement brutal d'échantillons massifs provoque des déformations importantes dans les grains et surtout dans les zones voisines des joints de grains, tandis qu'un traitement de trempe étagée supprime presque totalement ces tensions. De même, la trempe d'un échantillon mince n'entraîne que des déformations très faibles ([8]). Comme il est vraisemblable que les déformations de trempe sont comparables dans tous les échantillons — qu'il y ait ou non du bore — il semble que cet élément ait surtout pour effet de *favoriser la germination des carbures sur les dislocations.*

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait les expériences suivantes :

— des échantillons d'aciers 16 Cr-10 Ni-Mo, contenant 0,08 % C, avec et sans bore, ont été hypertrempés à partir de 1200°C, écrouis de 8 % par traction, traités 15 h à 750°C; puis examinés par transmission au microscope électronique. Nous avons vérifié, qu'après écrouissage, les configurations de dislocations présentaient le même aspect dans toutes les coulées; cependant, les figures 3 et 4 montrent, qu'après revenu, en présence de bore, la quantité de précipités intracristallins est considérablement plus importante;

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Acier 18 Cr-10 Ni-0,55 Ti, avec bore. Micrographie électronique d'une éprouvette ayant subi un essai de fluage à 650°C sous 14 kg/mm² pendant 3 000 h.

Fig. 2. — Acier 16 Cr-13 Ni-2,25 Mo, avec bore. Micrographie électronique d'une éprouvette ayant subi un essai de fluage à 650°C sous 11 kg/mm² pendant 6 200 h.

Fig. 3. — Acier 16 Cr-13 Ni-Mo sans bore. Laminé écroui et revenu 15 h à 750°C.

Fig. 4. — Acier 16 Cr-13 Ni-Mo avec bore. Laminé écroui et revenu 15 h à 750°C.



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

— des coupes micrographiques d'éprouvettes cylindriques de 8 mm de diamètre trempées à l'eau à partir de 1200°C et revenues à 750°C ont été explorées au microscope électronique par l'intermédiaire de répliques avec extraction. Dans les coulées avec bore, la répartition des précipités intracristallins n'est pas homogène : les carbures sont particulièrement fins et nombreux dans les zones des éprouvettes qui, précisément après trempe, sont en compression ou en tension, donc dans lesquels la densité de dislocations est la plus grande.

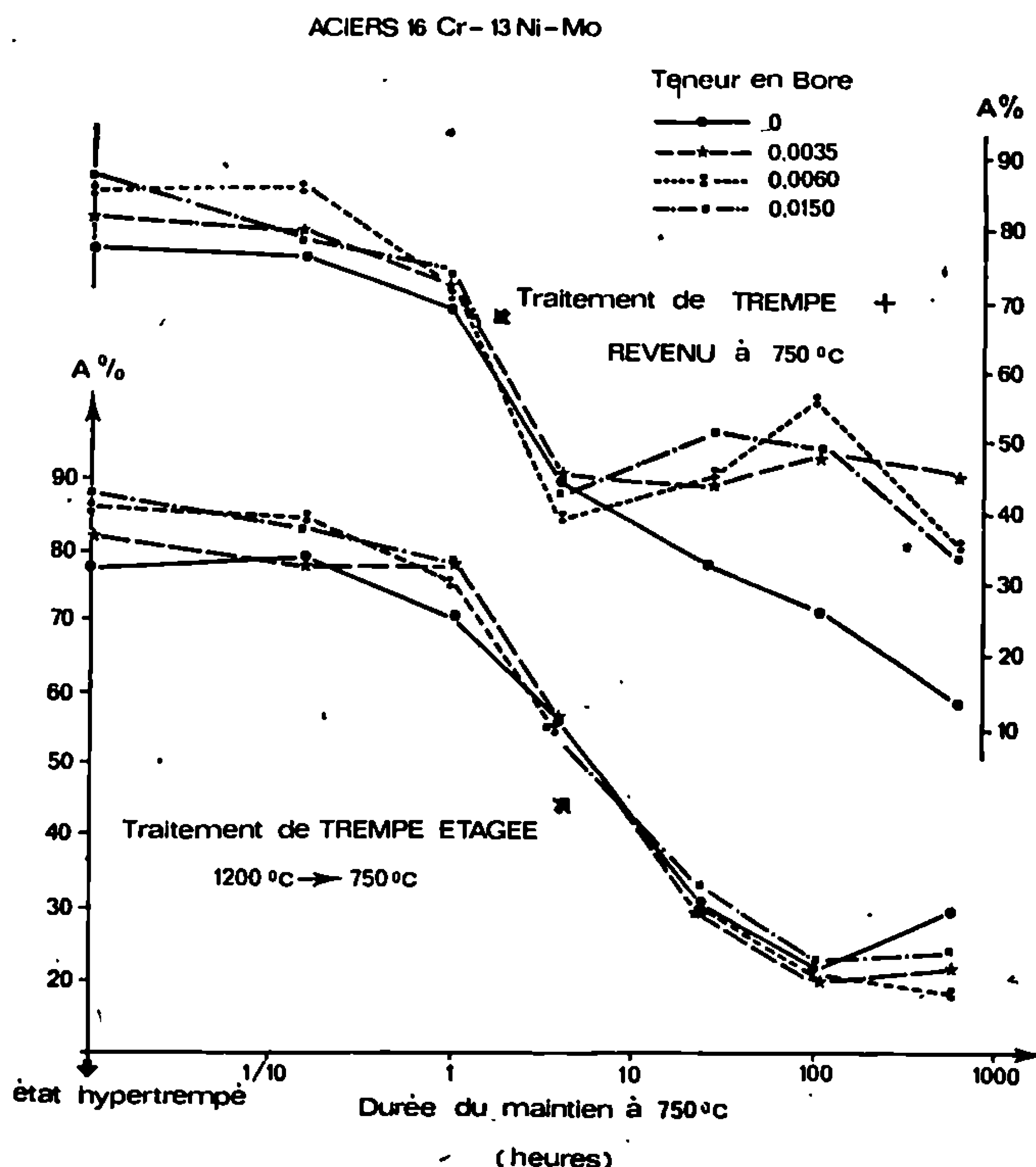


Fig. 5. — Évolution de l'allongement de rupture à —196°C.

Il semble donc que le bore se concentrerait aux défauts du réseau cristallin, favorisant ainsi la germination des carbures, soit parce qu'il diminue localement la solubilité du carbone, soit parce qu'il modifie la configuration des dislocations, les rendant plus aptes à servir de germes, ceci, soit par un mécanisme de dissociation pouvant être suivi d'un effet Suzuki, soit par effet Cottrell.

Cette hypothèse permet d'expliquer la plupart des faits expérimentaux observés dans la pratique industrielle, et de comprendre pourquoi des teneurs en bore très faibles suffisent à provoquer des effets importants. L'amélioration de la résistance à chaud peut être expliquée par la présence des précipités fins et nombreux et par la morphologie des zones marginales des joints de grains.

Des essais sont en cours pour préciser quel degré d'écrouissage est souhaitable pour que de faibles additions de bore aux aciers inoxydables austénitiques soient totalement efficaces et également pour tenter de comprendre le mécanisme d'interaction bore-dislocation.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) D. L. Loveless et F. K. Bloom, *Iron Age*, 20 juin 1957, p. 95.
(2) A. Mercier et J. Hochmann, *Revue de Métallurgie*, 59, 1962, p. 651.
(3) L. Colombier, Lettres à l'Éditeur, *Rev. Métal.*, 57, 1960, p. 1105.
(4) A. Guégnaud, Discussion de l'article de la référence (2) *Rev. Métal.*, 60, 1963, p. 477.
(5) Poussardin et R. Castro, Discussion de l'article de la référence (2), *Rev. Métal.*, 60, 1963, p. 477.
(6) L. Bungardt et A. von den Steinen, *Dew Technische Berichte*, 1, 1961, p. 138.
(7) G. Henry, A. Mercier, J. Plateau et J. Hochmann, *Rev. Mét.*, 60, 1963, p. 1221.
(8) G. Henry, B. Thomas, Mme M. Palmier, J. Plateau et X. Waché, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 817.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française,*
185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mesure du coefficient de compressibilité isotherme des liquides et de la compressibilité partielle des macromolécules en solution à l'ultracentrifugeuse analytique.* Note (*) de M. **Jean Dayantis**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est possible de mesurer le coefficient de compressibilité isotherme $\varkappa_T$ des liquides ainsi que la compressibilité partielle des macromolécules en solution en utilisant les propriétés de l'optique Philpot-Svenson des ultracentrifugeuses analytiques. Pour cela on mesure l'élévation y de la ligne de base en fonction de la vitesse angulaire w et l'on trace le diagramme y en fonction de w^2; on obtient des droites dont la pente à l'origine permet de déterminer le coefficient $\varkappa_T$.

a. Principe de la méthode [1]. — Lorsqu'on centrifuge un liquide pur et que l'on utilise l'optique « Schlieren » de Philpot-Svenson on constate que la ligne de base s'élève peu à peu lorsque la vitesse de rotation augmente. Appelons y l'élévation comptée à partir de la position correspondante à $w \sim 0$, elle est proportionnelle à l'incrément d'indice dn/dr; ce déplacement est une conséquence de la compression du liquide, proportionnelle à w^2, carré de la vitesse angulaire. On vérifie en effet que si l'on trace le diagramme $y = f(w^2)$ on obtient des points qui s'alignent très convenablement (*fig.* 1). On peut donc en principe utiliser ce phénomène pour mesurer le coefficient de compressibilité isotherme $\varkappa_T$. Nous pouvons écrire en effet, en appelant n l'indice de réfraction, ρ la densité du liquide, r la distance du centre de rotation et P la pression :

$$\frac{dn}{dr} = \frac{dn}{d\rho}\,\frac{d\rho}{dP}\,\frac{dP}{dr}. \tag{1}$$

Or $dP/dr = \rho w^2 r$, $d\rho/dP = \varkappa_T \rho$; quant au terme $dn/d\rho$, s'il n'a pas été mesuré directement, on peut le calculer à partir de la relation de Lorentz et Lorenz :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{\rho} = \text{Cte}. \tag{2}$$

Par ailleurs, dn/dr est relié aux paramètres optiques de la centrifugeuse par la relation

$$\frac{dn}{dr} = \frac{y \operatorname{tg}\theta}{L a m_1 m_2}, \tag{3}$$

où θ est l'angle du diaphragme « Schlieren »; L, le levier optique (distance entre le centre de la lentille condensatrice et le diaphragme « Schlieren »); a, l'épaisseur de la cellule; m_1, l'agrandissement de la lentille principale (*camera lens*) et m_2 celui de la lentille cylindrique.

A partir des relations (2) et (3) on trouve facilement

$$\varkappa_T = \frac{y \operatorname{tg} \theta}{L a m_1 m_2} \frac{6n}{(n^2+2)(n^2-1)\rho \omega^2 r}, \tag{4}$$

$\varkappa_T$ peut être en principe déterminé pour toute valeur de r le long de la colonne liquide. Toutefois en raison de la déformation éventuelle des fenêtres lorsque la pression augmente on a intérêt à le déterminer au niveau du ménisque air-liquide.

b. MESURE DU COEFFICIENT $\varkappa_T$ DES LIQUIDES. — Pour déterminer ce coefficient nous avons mesuré la quantité y pour diverses vitesses angulaires, ce qui nous a permis de tracer les droites $y = f(\omega^2)$. Nous avons utilisé pour nos expériences une ultracentrifugeuse « Beckman Model E », un rotor AN-D et des cellules standard de 12 mm munies de fenêtres en saphir. L'utilisation de fenêtres en saphir, très peu déformables, semble indispensable. Nous avons ensuite appliqué la relation (4) dans laquelle figure l'indice n du liquide pour la longueur d'onde utilisée, soit 5460 Å. Quand on ne connaît que l'indice pour la raie D du sodium on peut effectuer la correction de dispersion; elle est toujours faible et souvent négligeable. Dans le tableau qui suit nous donnons les valeurs de $\varkappa_T$ du *Handbook of Chemistry and Physics* (²) et celles que nous avons déterminées par ultracentrifugation, à 20°C :

TABLEAU I.

Liquide.	Valeurs du *Handbook* (cm²/dyne.10¹¹).	Valeurs par ultra-centrifugation.	Écart (%).
Benzène	9,44	9,87	0 et +5
	9,81	–	–
Chlorobenzène	7,45	7,31	—1,2
	7,38	–	–
Bromobenzène	–	6,28	–
Iodobenzène	–	5,62	–
Toluène	8,95	9,20	+2,6
Acétone	12,75	12,60	–
	12,62	–	0 et —1
2-butanone	–	12,25	–
Chloroforme	9,98	10,40	0 et +5
	10,42	–	–
Eau	4,58	4,58	0

La reproductibilité des mesures est de l'ordre de 1 % à condition que soient respectées les précautions décrites plus loin. On peut en conclure que la précision d'une mesure effectuée avec soin est de 1 %.

Causes d'erreur et précautions pour effectuer les mesures. — Pour voir si la compression des fenêtres de saphir introduit des erreurs importantes nous avons mesuré le déplacement de la ligne de base sur une cellule vide en faisant varier la vitesse de rotation. Quel que soit le point considéré à l'intérieur de la cellule le déplacement ne dépasse pas 0,2 mm

lorsque l'on passe de 3 000 à 44 770 tr/mn alors qu'il est de l'ordre de 15 à 20 mm pour de nombreux liquides dans le cas des cellules de 12 mm d'épaisseur (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

L'erreur introduite par la compressibilité des saphirs est donc de l'ordre de 1 % pour les cellules standard et peut être encore diminuée en augmentant l'épaisseur traversée par le faisceau lumineux. (Utilisation de cellules de 30 mm.)

Pour étudier l'influence de la déformation latérale des saphirs sur la mesure de $\varkappa_T$ nous avons mesuré y au niveau du ménisque en fonction du remplissage de la cellule. Le tableau II résume nos résultats pour le toluène (en millimètres d'élévation sur la plaque photographique).

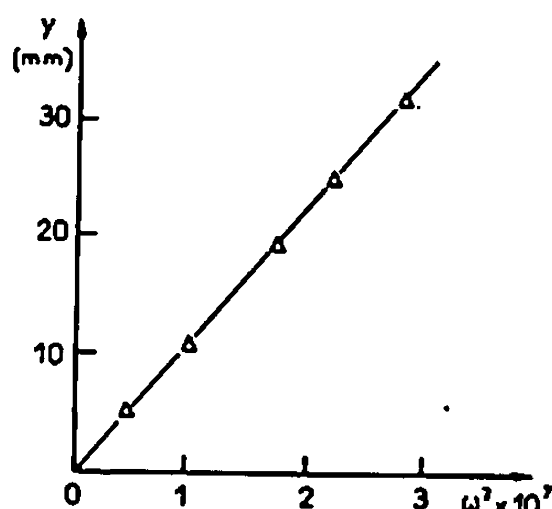


Fig. 1.

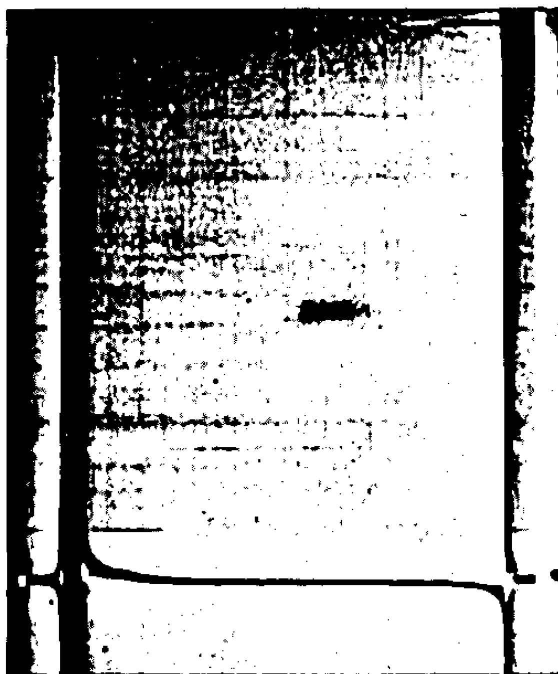


Fig. 2 *a*.

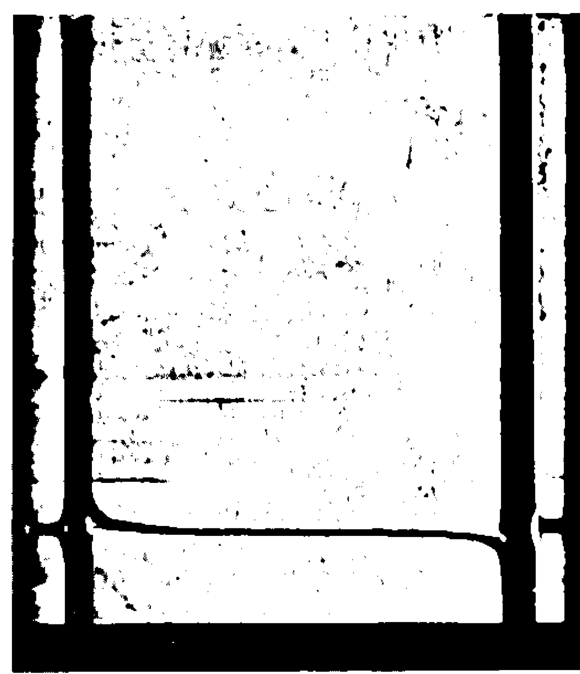


Fig. 2 *b*.

Fig. 1. — Droite $y = f(w^2)$ pour le chloroforme.

Fig. 2 *a*. — Ligne de base d'une cellule vide à 3 000 tr/mn.

Fig. 2 *b*. — Ligne de base à 44 770 tr/mn.

A la précision de nos dépouillements près, on ne peut pas dire qu'il y ait variation de la valeur mesurée de la compressibilité; de même, on vérifie que la hauteur de la ligne de base au niveau du ménisque air-liquide ne diffère que de peu de la hauteur correspondante pour la cellule centrifugée à vide. Il est toutefois prudent, en particulier pour les liquides lourds, de mesurer le coefficient $\varkappa_T$ en opérant avec des colonnes liquides de 1 à 2 mm de hauteur comme c'est le cas lors de mesures par interférométrie.

Le défaut de parallélisme entre les fenêtres de saphir et éventuellement la non-perpendicularité du faisceau incident par rapport au premier saphir sont des inconvénients graves pouvant modifier jusqu'à près de 10 % la valeur de la compressibilité mesurée. Il est donc important d'orienter les fenêtres l'une par rapport à l'autre de sorte que le niveau de la ligne de base de part et d'autre du ménisque air-liquide à 2 000-3 000 tr/mn

TABLEAU II.

tr/mn.	r_1 (69,44).	r_2 (66,93).	r_3 (64,25).	r_4 (61,63).	Valeurs théoriques r_2.	r_3.	r_4.
39 460...	12,87	12,47	11,95	11,61	12,41	11,90	11,42
44 770...	16,36	15,83	15,26	14,50	15,77	15,13	14,52

soit aussi près que possible du niveau du repaire. Ceci est réalisé par approximations successives.

c. MESURE DE LA COMPRESSIBILITÉ ISOTHERME PARTIELLE DES MACROMOLÉCULES EN SOLUTION. — En principe la méthode que nous venons de décrire devrait permettre de mesurer le coefficient de compressibilité isotherme partiel des macromolécules en solution. En effet, dans le cas des solutions, la compressibilité peut se mettre sous la forme ([3])

$$\chi_{\text{solution}} = \bar{\chi}_1 \frac{c_1}{\rho_1} + \bar{\chi}_2 \frac{c_2}{\rho_2}, \tag{5}$$

où $\bar{\chi}_1$, $\bar{\chi}_2$, c_1 et c_2 sont les compressibilités partielles et les concentrations respectivement du solvant et du composé macromoléculaire. On peut alors déterminer $\bar{\chi}_2$ si l'on assimile $\bar{\chi}_1$ à χ_1, compressibilité du solvant pur. Nous avons déjà effectué un certain nombre de mesures dont les résultats seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) Ces mesures de compressibilité ne sont pas les premières effectuées à l'ultracentrifugeuse. H. K. Schachman (*Ultracentrifugation in Biochemistry*, Academic Press, New York, p. 32) décrit en effet une cellule spéciale munie d'un réservoir et d'un capillaire, le niveau du liquide dans le capillaire permettant de mesurer la compressibilité; voir aussi P. Y. CHENG et H. K. SCHACHMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1948.

(2) *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 44th edition, p. 2212.

(3) H. NOMURA et Y. MIYAHARA, *J. Appl. Polym. Sc.*, 8, 1964, p. 1643.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S.*, 6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase* ZnV_2O_6. Note (*) de MM. **Jacques Angenault** et **Alexandre Rimsky**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de ZnV_2O_6 est déterminée sur monocristal. La symétrie est monoclinique, le groupe d'espace C 2 et les paramètres $a = 9{,}242$ Å, $b = 3{,}526$ Å, $c = 6{,}574$ Å, $\beta = 111°33'$. Le réseau est constitué d'enchaînement de bipyramides trigonales VO_6 liées par deux arêtes suivant la direction y : les chaînes sont reliées entre elles par les atomes de zinc suivant le plan (201). On montre l'analogie à attendre entre cette structure et celle de CdV_2O_6. La comparaison des paramètres de ces deux vanadates et de ceux de la forme basse température de HgV_2O_6 laisse prévoir pour ce dernier une structure voisine de la présente.

Dans le cadre d'une étude cristallographique des vanadates des éléments de la colonne II *b*, de formule MV_2O_6, nous avons déterminé la structure de ZnV_2O_6.

Les monocristaux se présentent sous forme de fines aiguilles aplaties, transparentes, allongées suivant *b*. Le cristal appartient au système monoclinique. Le test de piézoélectricité est nettement positif : il s'agit donc d'une classe non centrosymétrique, soit 2 ou *m*. Les groupes spatiaux possibles sont C 2 ou C*m*, compte tenu de l'extinction systématique des plans d'indices $hkl : h + k = 2n + 1$ (face C centrée).

Les paramètres, déterminés sur précession et affinés par indexation du spectre de poudre sont :

$$a = 9{,}242 \pm 0{,}008 \text{ Å}, \quad b = 3{,}526 \pm 0{,}003 \text{ Å},$$
$$c = 6{,}574 \pm 0{,}006 \text{ Å}, \quad \beta = 111°33' \pm 15'.$$

La densité déterminée dans le xylène à 20°C est de 4,35, en très bon accord avec la densité théorique, 4,38, correspondant à deux motifs ZnV_2O_6 par maille élémentaire.

L'hypothèse fixée, nous avons affiné la structure dans le groupe C 2 en utilisant un programme de moindres carrés de Busing et Lévy ([1]), tenant compte des termes imaginaires des facteurs de diffusion du zinc et du vanadium, avec introduction d'un facteur d'agitation thermique isotrope. Le coefficient de reliabilité des cristallographes prend une valeur de 0,102 pour les 177 taches des strates $h\,0\,l$, $h\,1\,l$ et $h\,2\,l$ et de 0,106 si l'on fixe la cote y du vanadium et des trois oxygènes à 0,500, ce qui revient à travailler dans le groupe C*m*. Il nous paraît raisonnable en toute logique de conserver le groupe C 2.

Le tableau résume les positions atomiques :

	Positions de Wyckoff.	x.	y.	z.	B (Å²).
Zn	2 (*a*)	0	0	0	1,16
V	4 (*c*)	0,309	0,517	0,347	0,67
$O_{(1)}$	4 (*c*)	0,152	0,551	0,109	1,23
$O_{(2)}$	4 (*c*)	0,470	0,525	0,284	0,44
$O_{(3)}$	4 (*c*)	0,192	0,511	0,568	1,93

Discussion de la structure. — *Environnement du zinc.* — Comme on le voit sur la figure 2, quatre oxygènes sont sensiblement équidistants du zinc placé sur un axe binaire : ce sont les seuls proches voisins et l'on a donc une configuration tétraédrique déformée des oxygènes autour du zinc, rappelant celle que l'on observe dans ZnO, de type würtzite.

Environnement du vanadium. — On retrouve ici la configuration de la bipyramide trigonale observée dans V_2O_5 (²) : il y a peu de changement

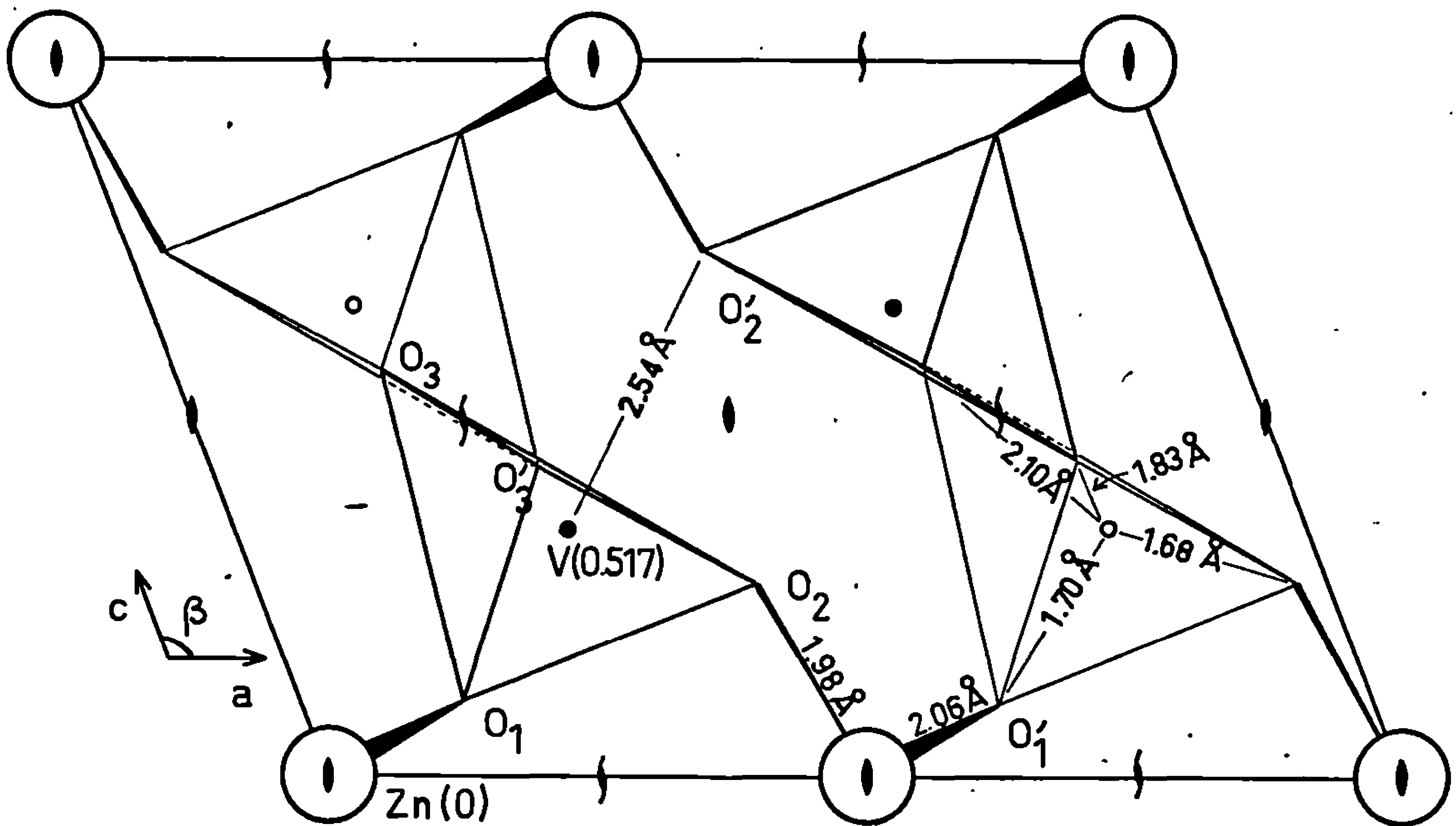


Fig. 1.

entre les diverses longueurs des liaisons trouvées dans V_2O_5 et ZnV_2O_6 (*fig.* 1). On retrouve encore ici ce sixième oxygène (O'_2), bien éloigné du vanadium, $V-O'_2$: 2,54 Å, distance trop grande pour que l'on puisse lui attribuer le terme de « liaison » (³).

Bien entendu, si on le prend en considération, on retrouve l'octaèdre d'oxygènes autour du vanadium.

Description de la structure. — La structure est un enchaînement de bipyramides trigonales VO_5 liées par deux de leurs arêtes ($O_3-O'_3$, *fig.* 1) suivant un axe binaire hélicoïdal, de sorte que la formule de la chaîne est $(VO_3)_\infty$. Ces chaînes sont reliées solidement les unes aux autres par les atomes de zinc (liaison $Zn-O_2$) suivant des plans (201), eux-mêmes maintenus les uns aux autres par la liaison $Zn-O_1$ de 2,06 Å et la « liaison » très lâche $V-O'_2$ de 2,54 Å. Il est probable que le clivage observé sur des monocristaux assez gros doit se faire suivant ces plans (201).

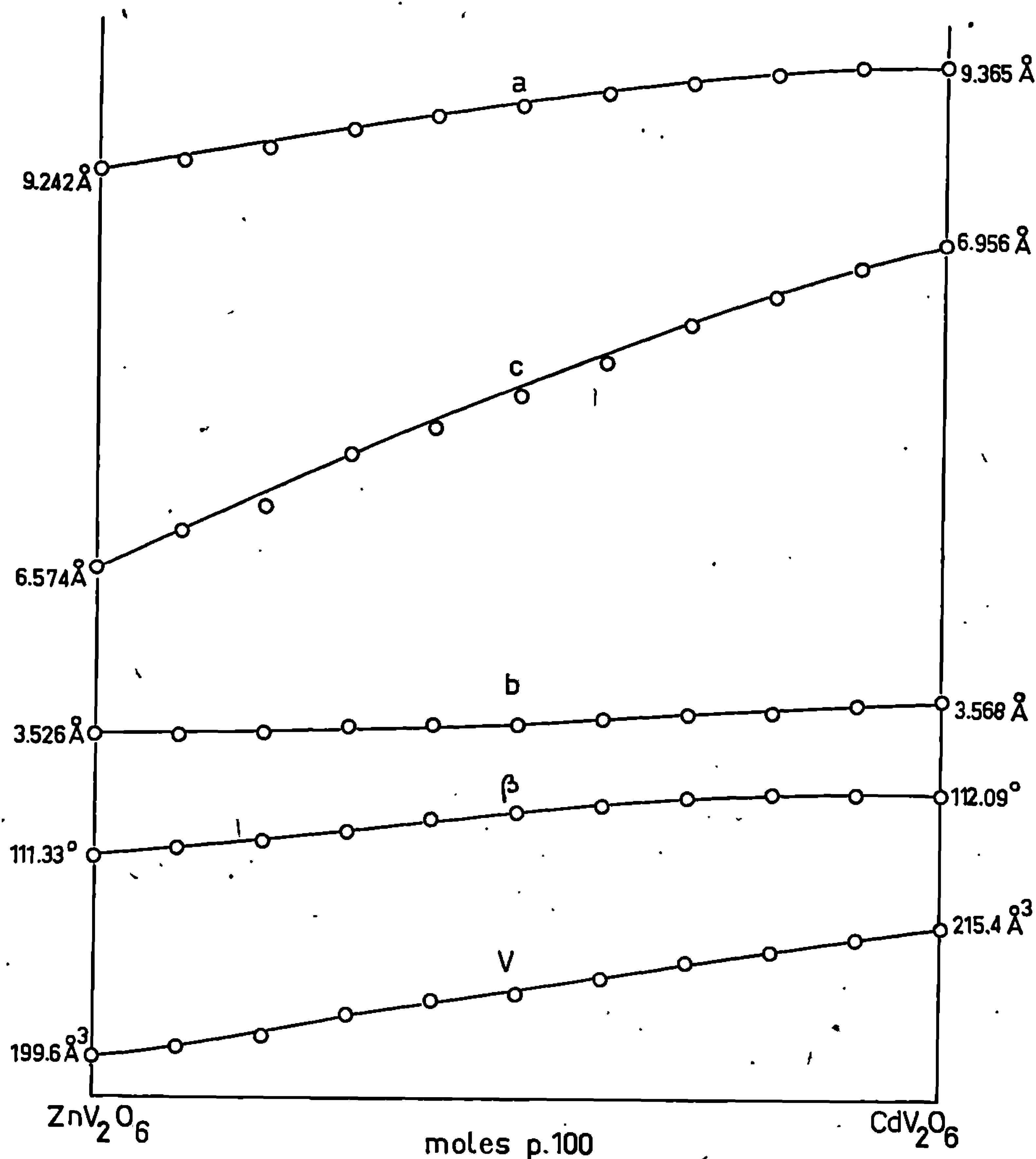


Fig. 2.

Analogie entre ZnV_2O_6 et CdV_2O_6. — L'indexation du diagramme de poudre de CdV_2O_6 déjà donné ([4]), à partir de clichés sur chambre de Weissenberg conduit à des paramètres voisins de ceux de ZnV_2O_6 :

ZnV_2O_6.	CdV_2O_6.
$a = 9{,}242$ Å,	$a = 9{,}365$ Å,
$b = 3{,}526$ Å,	$b = 3{,}568$ Å,
$c = 6{,}574$ Å,	$c = 6{,}956$ Å,
$\beta = 111°33'$.	$\beta = 112°9'$.

L'étude des projections de Patterson laisse prévoir une étroite relation entre les deux structures. Le test de piézoélectricité n'est pas concluant : la classe est donc sans doute $2/m$. Le groupe spatial est alors C $2/m$, compte tenu de l'extinction systématique des plans d'indices hkl : $h + k = 2n + 1$

(face C centrée), et les atomes de cadmium seraient entourés octaédriquement d'atomes d'oxygène, comme on l'observe dans la structure de CdO.

L'analogie est confirmée par la solution solide que l'on observe dans le pseudo-binaire ZnV_2O_6-CdV_2O_6, obtenue par mélange en proportions convenables de CdO, ZnO et V_2O_5 après préchauffage de 24 h à 550°, broyage des poudres et deuxième chauffage de 48 h à 640°. On observe (*fig.* 2) une variation sensiblement régulière de *a*, *b*, *c* et β ainsi que du volume de la maille élémentaire. Un affinement de la structure de CdV_2O_6 est en cours.

Enfin, nous avons réussi à indexer aussi dans le système monoclinique le diagramme de poudre de HgV_2O_6 forme basse température, la forme haute température ayant déjà été étudiée [5].

On a

$$a = 9{,}580 \pm 0{,}008\ \text{Å},$$
$$b = 3{,}644 \pm 0{,}003\ \text{Å},$$
$$c = 6{,}655 \pm 0{,}006\ \text{Å},$$
$$\beta = 107°13' \pm 15'.$$

La seule condition d'extinction observée : hkl, $h + k = 2n + 1$ montre que HgV_2O_6 forme basse température appartient au groupe C 2, C*m* ou C 2/*m*.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) W. R. Busing et H. A. Lévy, Programme ORFLS (sur ordinateur « CDC 3600 »).
(2) H. G. Bachmann, F. R. Ahmed et W. H. Barnes, *Z. Krist.*, 115, 1961, p. 110.
(3) H. G. Bachmann et W. H. Barnes, *Z. Krist.*, 115, 1961, p. 215.
(4) J. Angenault, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 435.
(5) J. Angenault et A. Rimsky, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 978.

(*Chaire de Chimie minérale de la Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e*
et *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie
associé au C. N. R. S.,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Germination des cristaux d'aluminium à la solidification par un composé titane-bore.* Note (*) de M. **Jacques Moriceau**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Une étude métallographique complétée par des analyses à la microsonde fournit la preuve directe de la germination des cristaux d'aluminium sur des particules de borure de titane lorsque de petites quantités de bore et de titane ont été introduites dans le métal liquide.

La pratique d'une addition simultanée de titane et de bore est largement répandue dans l'élaboration industrielle d'alliages d'aluminium de corroyage et de quelques alliages de fonderie ([1]).

Le titane seul procure un affinage du grain qui ne devient satisfaisant que pour des teneurs hyper-péritectiques (vers 0,2 %). En présence d'une très faible quantité de bore (0,0002 à 0,003 %), il suffit d'une teneur en titane bien inférieure pour produire un affinage très important.

L'hypothèse de la germination de l'aluminium sur des particules d'un composé TiB_2 formé dans le métal liquide a été avancée par Cibula ([2]), mais n'a pas, à notre connaissance, été confirmée directement.

Nous avons pu, en combinant une technique d'attaque micrographique particulière et des examens au microanalyseur à sonde électronique, mettre en évidence directement des germes de solidification de borure de titane au cœur des grains d'aluminium.

Nous avons effectué cette étude sur un aluminium de pureté 99,98 % (B < 0,00005 %, Ti < 0,0010 %). Une charge de métal de 100 à 200 g était fondue dans un creuset en alumine frittée, maintenue 15 mn à 730°C après addition éventuelle des agents affinants, puis coulée dans un creuset métallique cylindrique refroidi extérieurement à l'eau. Les lingots ainsi coulés présentent un grain de grosseur homogène, sauf sur une mince couche corticale. La vitesse de solidification est comparable à celle qui se trouve réalisée dans les chantiers de coulée semi-continue industriels. L'affinage a été provoqué par une addition de 0,03 % de titane sous forme d'alliage aluminium à 4 % de titane et de 0,003 % de bore sous forme d'alliage aluminium à 3 % de bore.

L'aluminium sans affinant se solidifie avec une structure basaltique grossière (grains allongés de 1 à 2 cm). Après l'addition des agents affinants, la structure est à grains fins (0,4 mm) et équiaxe. Une addition de 0,03 % de titane ou de 0,003 % de bore seuls conduit à la structure basaltique sans affinage appréciable.

L'examen au microscope en lumière polarisée, après oxydation anodique d'une surface polie, fait apparaître les grains avec des colorations différentes suivant leur orientation. De plus, cette attaque est très sensible aux ségrégations d'impuretés.

Dans l'alliage affiné, des figures en forme de pétale sont visibles au cœur de la plupart des grains (*fig.* 1). L'examen à la microsonde (*fig.* 2) montre que ce sont des ségrégations de titane. Le coefficient de partage solide-liquide du titane étant voisin de 6, le titane se concentre dans les premières fractions solidifiées dont la croissance est de type dendritique. Ces ségrégations indiquent donc les endroits où la solidification a débuté. D'après leur forme, il est possible de sélectionner celles que le plan d'observation coupe près du centre et dans lesquelles on peut espérer trouver un germe éventuel. Effectivement, au centre de quelques-unes des ségrégations apparaît une fine particule, souvent en forme de plaquette (*fig.* 1). Des analyses à la microsonde ont montré qu'il s'agit d'un composé de bore et de titane. Les figures 2 et 3 de la planche ci-jointe montrent la distribution du titane et du bore obtenues par balayage à la microsonde de la plage encadrée sur la figure 1.

Les analyses ponctuelles sur les germes les plus gros ont donné une teneur en bore de 30 ± 6 % et en titane de 70 ± 5 %, ce qui est compatible avec la formule TiB_2.

Après refusion de l'alliage affiné et maintien de celui-ci pendant 4 h à 750°C, la majeure partie des cristaux de borure de titane ont décanté au fond du creuset et le grain redevient grossier. Des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur ce fond de creuset présentent, en plus des raies de l'aluminium, les raies les plus fortes du diagramme du composé TiB_2 de structure hexagonale ($a = 3{,}01$ Å; $c = 3{,}23$ Å). Cette structure est presque identique à celle du composé AlB_2, mais la teneur en titane dans les germes permet d'éliminer cette hypothèse.

Par ailleurs, le nombre de germes observés, avant refusion, par unité de surface est voisin de la probabilité calculée à partir des dimensions moyennes du grain et du germe et de l'hypothèse que chaque grain renferme un germe.

Nous avons retrouvé les mêmes phénomènes dans de l'aluminium de titre 99,5 % et 99,4 % et dans des alliages contenant du cuivre et du magnésium, sur des échantillons préparés selon la technique décrite plus haut ou bien prélevés dans des plaques de métal affiné coulées industriellement, ce qui laisse supposer que la germination hétérogène sur des cristaux de borure de titane est un phénomène général.

Explication de la Planche.

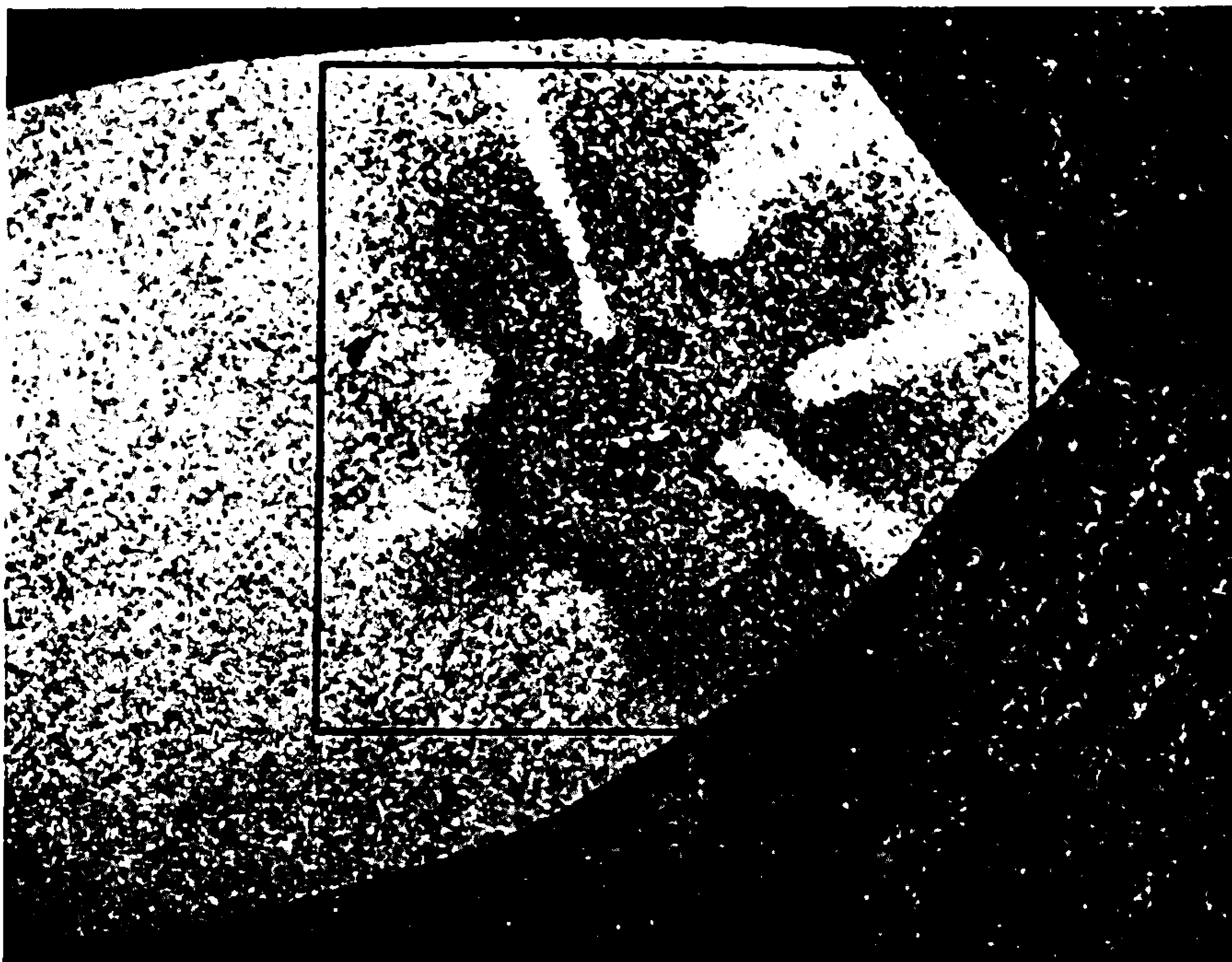
Aluminium 99,98 % affiné par 0,03 % de titane et 0,003 % de bore.

Fig. 1. — Oxydation anodique. Lumière polarisée. (G × 320.)

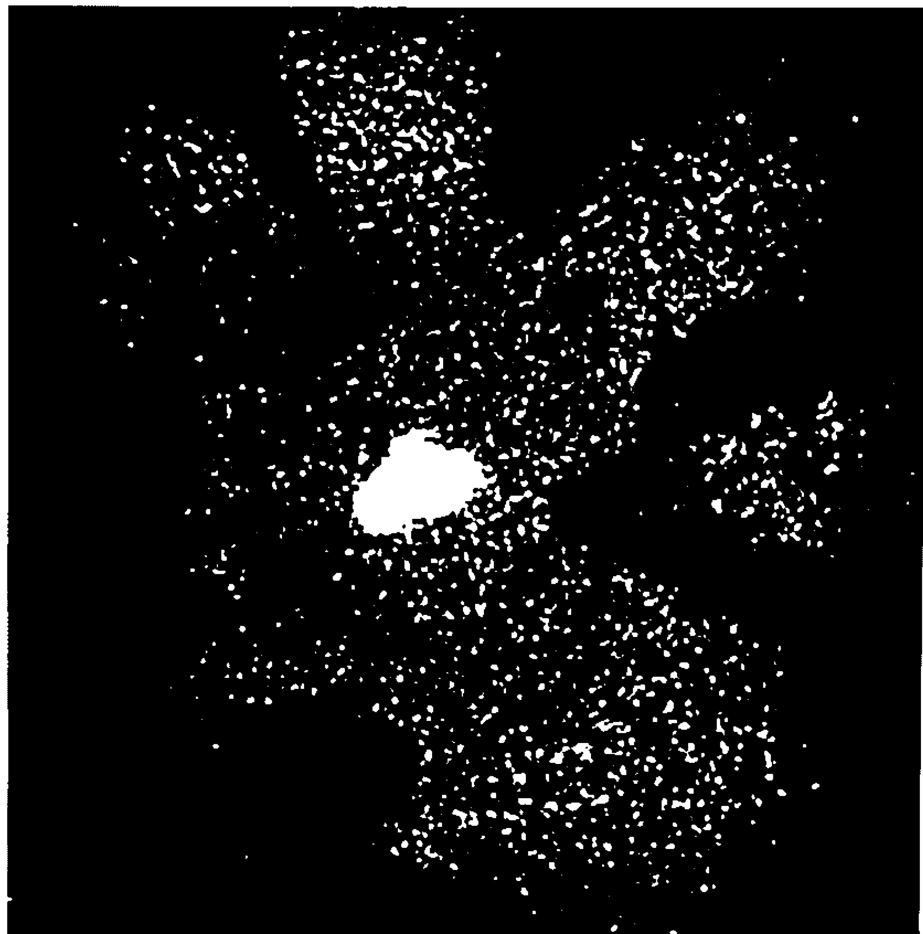
Fig. 2. — Distribution du titane. (G × 400.)

Fig. 3. — Distribution du bore. (G × 400.)

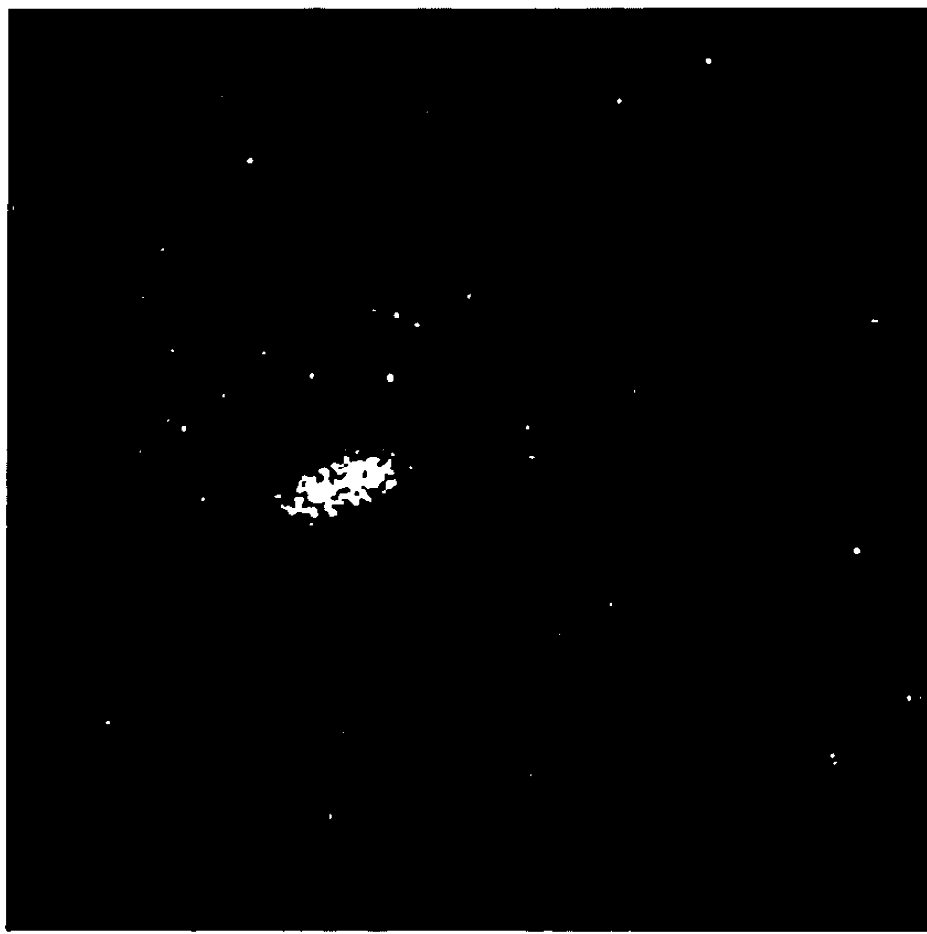
Fig. 2 et 3. — Images obtenues par balayage à la microsonde sur la plage encadrée sur la figure 1.



1



2



3

L'affinage du grain d'un alliage persiste même si l'on supprime le titane en excès non combiné avec le bore. Cependant, dans l'aluminium pur (99,99 %), des cristaux de borure de titane ne produisent aucune germination si l'on n'ajoute pas un élément d'addition tel que titane, ou fer, ou silicium, etc.

Il semble donc que, lorsque la solidification progresse dans le liquide, la germination répétée de nouveaux grains d'aluminium sur les cristaux de borure de titane ne soit possible qu'en présence d'un élément d'addition. Ceci provoque un gradient de concentration dans le liquide près de l'interface liquide-solide et il est donc très vraisemblable qu'une légère surfusion constitutionnelle est nécessaire pour que la germination hétérogène se produise.

(*) Séance du 20 mai 1968.

(1) *Conference on the Solidification of Metals*, Brighton, 1967.

(2) Cibula, *J. Inst. Metals*, 80, 1951, p. 1-15.

(*S.O.F.E.R.E.C., Centre de Recherches du Groupe Péchiney*, B. P. 24, *Voreppe, Isère*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure cristalline de quelques sulfites hydratés de cobalt bivalent.* Note (*) de MM. **Guy Bugli** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux variétés allotropiques nouvelles ont été trouvées pour le sulfite de cobalt trihydraté, l'une monoclinique et l'autre orthorhombique, ainsi qu'un nouvel hydrate $CoSO_3$, 5/2 H_2O, cristallisant dans le système quadratique.

Le sulfite de cobalt bivalent est connu avec différents états d'hydratation [(1) à (4)]. L'identification cristallographique de ces composés n'a été faite que pour l'hexahydrate (4). Le but de ce travail a été de déterminer les caractéristiques radiocristallographiques du sulfite trihydraté, ainsi que celles d'un nouvel hydrate contenant 5/2 molécules d'eau.

1. Préparation. — Les solutions de sulfite de cobalt étant très oxydables, toutes les préparations ont été faites sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène. La solution de départ est obtenue par l'action de l'anhydride sulfureux sur une suspension aqueuse de carbonate de cobalt. La réaction peut-être prolongée jusqu'à saturation de la solution sulfureuse : il précipite alors un sel hydraté de formule $CoSO_3$, 5/2 H_2O. Après filtration la solution est lentement évaporée sous un courant d'azote ou d'hydrogène, à la température ambiante pendant 2 à 3 semaines. On recueille alors une masse cristalline rouge, d'aspect hétérogène qui, lavée à l'eau, à l'alcool, puis séchée sous un vide dynamique de 10^{-2} torr, possède une stabilité chimique suffisante au contact de l'air, pour être manipulée sans précaution spéciale. L'observation au microscope optique de cet amas cristallin, permet de distinguer trois variétés de cristaux :

— une variété A, de couleur rouge orangée se présentant sous la forme de prismes obliques à bases presque losanges, dont les sommets situés sur les angles obtus des bases possèdent des troncatures;

— une variété B, de couleur rouge violacée, se présentant sous la forme de prismes droits à bases rectangulaires, bipyramidés;

— une variété C, de couleur rouge se présentant sous la forme d'octaèdres incomplètement développés dont les sommets non situés sur l'axe sont tronqués.

Les spectres de poudre de ces variétés montrent qu'il s'agit réellement de trois espèces cristallines distinctes.

Nous avons alors recherché des méthodes de préparation de chacune de ces trois variétés afin d'en faire l'analyse chimique précise.

2. Composition. — L'analyse chimique des composés précédents a été menée de la façon suivante :

— Le cobalt a été dosé gravimétriquement en réduisant le sulfite hydraté en cobalt métallique, dans un courant d'hydrogène à 700°C;

— le dosage de l'ion sulfite a été réalisé par iodométrie;

— la teneur en eau n'a pas pu être déterminée par la méthode de Fischer. Elle a été obtenue par gravimétrie en faisant passer les gaz issus de la décomposition thermique du sulfite, sur un desséchant dont on mesurait l'augmentation de masse.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

— variété A : trouvé %, Co 30,7; SO_3 41,1; H_2O 28,3, ce qui correspond à la formule $CoSO_3$, $3H_2O$;

— variété B : trouvé %, Co 30,6; SO_3 41,2; H_2O 28,4, ce qui correspond à la formule $CoSO_3$, $3H_2O$;

— variété C : trouvé %, Co 32,0; SO_3 43,4; H_2O 24,7, ce qui correspond à la formule $CoSO_3$, $5/2H_2O$.

Ceci montre l'existence de deux variétés allotropiques pour le sulfite de cobalt trihydraté, ainsi que l'existence d'un nouvel hydrate cristallisant avec 5/2 molécules d'eau.

3. ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — En ce qui concerne les variétés B et C, l'étude a été réalisée avec des monocristaux. Les méthodes utilisées étant celles du cristal tournant et de Weissenberg.

Pour la variété A, il nous est apparu plus commode de tirer profit de son isotypie avec le sulfite de fer trihydraté que nous avions étudié dans un précédent travail ([5]). Les paramètres cristallins de la variété A ont donc été déterminés à partir de son diagramme de poudre indicé par analogie avec celui de $FeSO_3$, $3H_2O$ ([5]).

Les densités ont été mesurées par pycnométrie à 25°C avec comme liquide de remplissage le phtalate de diéthyle.

Les résultats expérimentaux sont :

— variété A ($CoSO_3$, $3H_2O$) : système cristallin : monoclinique. Groupe d'espace : $P2_1/n$. Paramètres : $a = 6{,}53_9$ Å; $b = 8{,}63_3$ Å; $c = 8{,}64_5$ Å; $\beta = 96°\,26$; $Z = 4$;

— variété B ($CoSO_3$, $3H_2O$) : système cristallin : orthorhombique. Groupe d'espace : $Pnma$ ou $Pn2_1a$. Paramètres : $a = 9{,}53 \pm 0{,}02$ Å; $b = 5{,}52 \pm 0{,}01$ Å; $c = 9{,}41 \pm 0{,}02$ Å; $d_{obs} = 2{,}61$ g/cm^3; $Z = 4$;

— variété C ($CoSO_3$, $5/2H_2O$) : système cristallin : quadratique. Groupe d'espace : $P4_12_12$ ou $P4_32_12$. Paramètres : $a = b = 9{,}45 \pm 0{,}02$ Å; $c = 10{,}20 \pm 0{,}02$ Å; $d_{obs} = 2{,}65$ g/cm^3; $Z = 8$.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

([1]) MUSPRATT, *J. Prakt. Chem.*, 41, 1847, p. 215.
([2]) RAMMELSBERG, *Ann.*, 67, 1846, p. 391.
([3]) RÖHRIG, *J. Prakt. Chem.*, 37, 1888, p. 246.
([4]) H. A. KLASENS, W. G. PERDOK et P. TERPSTRA, *Z. Krist.*, 94 A, 1936, p. 1.
([5]) G. BUGLI et G. PANNETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1968, p. 2355.

(Laboratoire de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Paris, E. R. A. au C. N. R. S. n° 24, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation de quelques fluorodisulfates alcalins.* Note (*) de MM. **Pierre Vast** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode de préparation du fluorodisulfate de nitryle a été étendue aux fluorodisulfates alcalins. Les auteurs proposent un mécanisme de réactions, puis étudient la thermolyse, l'action des nitrates et du dioxyde d'azote qui semblent confirmer l'existence d'un pont S-O-S.

Le premier fluorodisulfate alcalin a été préparé en 1953 par Lehmann et Kolditz [1]. Depuis, quelques travaux [[2] à [5]] seulement ont eu pour objet ces composés. Ces travaux ont déjà été cités dans une Note [3] qui signale pour la première fois, l'existence du fluorodisulfate de nitryle et sa préparation à partir du fluorosulfate.

Nous avons généralisé cette préparation aux sels de lithium, de sodium et de potassium.

A une quantité pesée d'anhydride sulfurique on ajoute une quantité de MSO_3F légèrement inférieure à la stœchiométrie pour compenser les pertes ultérieures de SO_3 par évaporation. On observe un effet thermique mais sans dissolution apparente.

On ajoute alors par petites fractions HSO_3F, élevant progressivement la température sans dépasser 90°, jusqu'à dissolution complète exacte.

Par refroidissement le liquide mobile devient visqueux et un précipité apparaît en quelques minutes à — 20°. La cristallisation étant lente par suite de la viscosité du milieu, on laisse reposer plusieurs heures. Puis on filtre sur verre fritté et lave plusieurs fois avec SO_2 liquide qui dissout cependant légèrement le sel de lithium. Pour éliminer totalement SO_2 on maintient le solide sous pression réduite pendant 1 h à température ambiante.

Les sels de lithium, sodium et potassium sont tous trois blancs, hygroscopiques et, contrairement au fluorodisulfate de nitryle, donnent des fumées au contact d'une atmosphère humide.

Les dosages du soufre (VI) par le sulfate de baryum, du fluor par complexométrie selon [6] après hydrolyse en milieu basique pendant 20 h, des alcalins par absorption atomique donnent des résultats comparables sur plusieurs préparations. Voici à titre d'exemple une série de valeurs trouvées, ramenées à 1 mole de sel.

Tableau.

	Théorique.	Trouvé.		
		$F(SO_3)_2Li$.	$F(SO_3)_2Na$.	$F(SO_3)_2K$.
S	2	2,07	2,01	1,99
F	1	0,95	0,98	0,96
M (Li, Na, K)	1	1,05	1,02	1,06

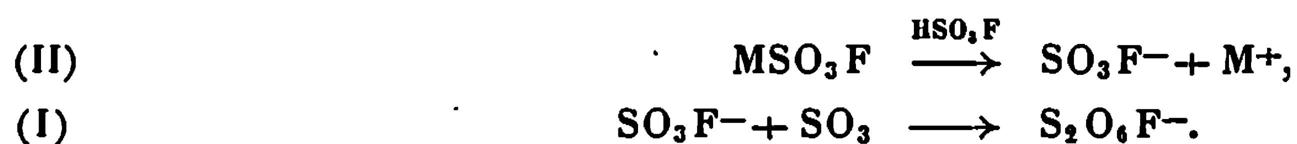
Nous pensons pouvoir expliquer la formation des fluorodisulfates de la manière suivante :

Les mesures conductimétriques et cryoscopiques de Gillespie et coll. [(7), (8)] montrent que les fluorosulfates alcalins sont des électrolytes binaires entièrement dissociés dans l'acide fluorosulfurique et par ailleurs, d'après (7), les traces de SO_3 contenues dans l'acide réagissent quantitativement avec les fluorosulfates selon



$$\text{(I)} \qquad SO_3F^- + SO_3 \rightarrow S_2O_6F^-.$$

La formation du fluorodisulfate par précipitation pourrait se faire d'après le mécanisme réactionnel suivant :



$$\text{(II)} \qquad MSO_3F \xrightarrow{HSO_3F} SO_3F^- + M^+,$$

$$\text{(I)} \qquad SO_3F^- + SO_3 \longrightarrow S_2O_6F^-.$$

En refroidissant de 90 à — 20°, la solution se trouve en sursaturation et le fluorodisulfate précipite :



$$\text{(III)} \qquad S_2O_6F^- + M^+ \rightarrow MS_2O_6F.$$

Le fait que le rendement par rapport au fluorosulfate utilisé ne dépasse jamais 60 % tend à montrer que la solubilité du fluorodisulfate n'est pas négligeable même à — 20° et l'on pourrait envisager de recycler le filtrat.

Il est probable que la réaction (I) commence même en l'absence de solvant.

D. D. Des Marteau et G. H. Cady (2) à la suite de Lehmann (1), signalent la décomposition thermique complète du fluorodisulfate de potassium en 4 h à 100°. Nous avons étudié cette décomposition pour les trois fluorodisulfates en régime dynamique (150°/h) à l'aide d'une thermobalance Adamel. La figure montre les courbes thermogravimétriques pour ces trois sels.

Dans les conditions opératoires (150°/h) le début de décomposition se situe vers 40 à 50° pour $Li(SO_3)_2F$ et $K(SO_3)_2F$ alors que pour le sodium la température correspondante est 70°.

Les fluorodisulfates se décomposent essentiellement suivant :



$$\text{(IV)} \qquad M(SO_3)_2F \rightarrow SO_3 + MSO_3F.$$

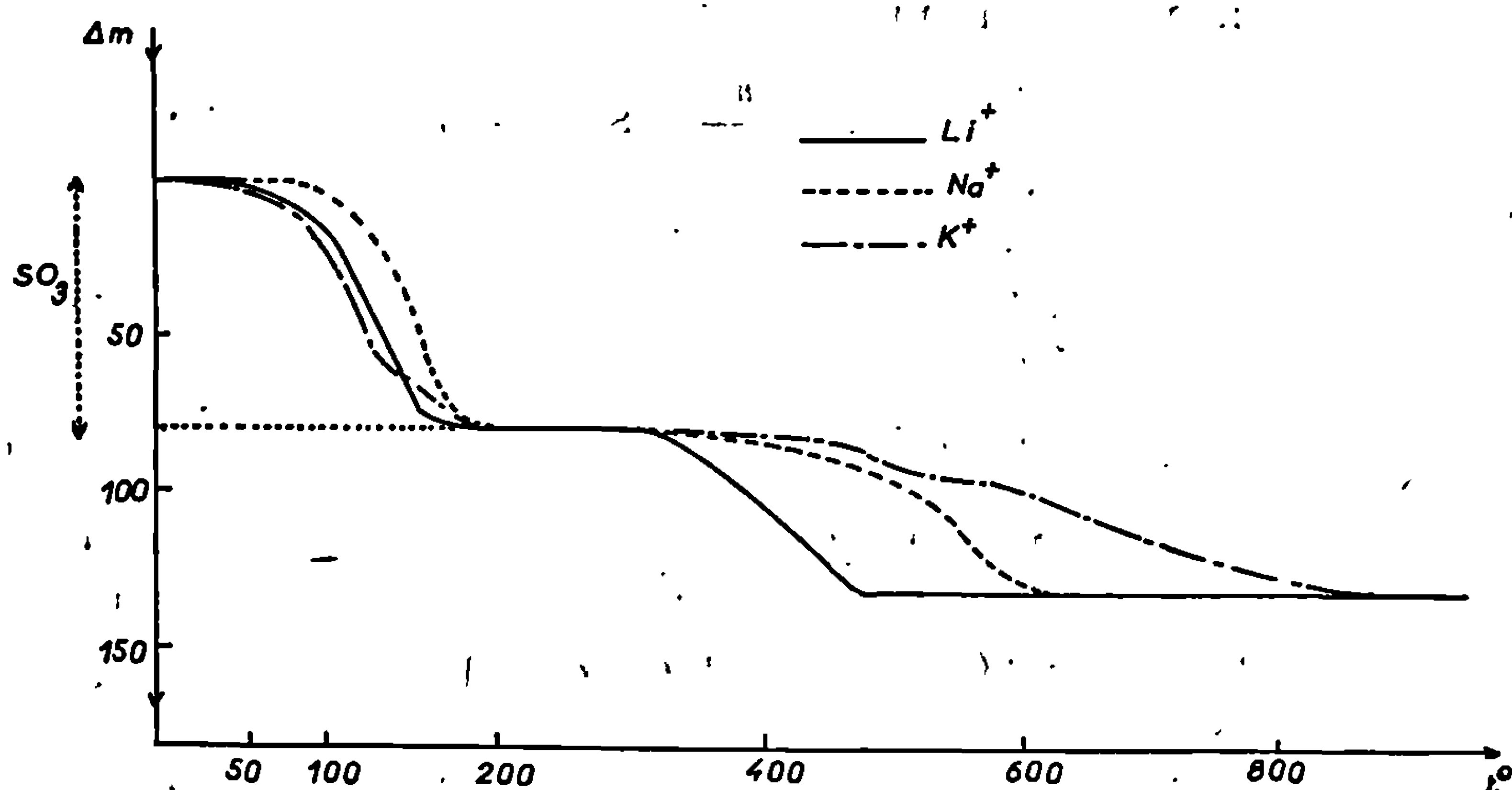
Les dosages, les spectres infrarouges et les diagrammes Debye-Scherrer du composé obtenu après la première perte, concordent pour montrer qu'il s'est formé dans tous les cas le fluorosulfate. La perte de masse correspond exactement à un SO_3 par mole.

Pour montrer qu'on était bien en présence du fluorodisulfate MS_2O_6F nous avons essayé comme en (3) de le transformer quantitativement en ion disulfate de manière à prouver l'existence de la liaison S-O-S.

L'action des nitrates donneurs de O^{2-} devrait en effet se dérouler suivant O^{--} [3] :


(V) $S_2O_6F^- + O^{--} \rightarrow S_2O_7^{--} + F^-$.

En fait, si l'on chauffe lentement sans dépasser 230°, les fluorodisulfates de lithium, sodium et potassium, avec les nitrates correspondants, on obtient les disulfates de lithium, sodium et potassium. Les variations de masse correspondent pondéralement à une perte quantitative de NO_2F dans tous les cas et les solides obtenus sont caractérisés par dosage et spectre Debye-Scherrer comme étant des disulfates.



Nous avons essayé de caractériser le fluorure de nitryle produit théoriquement par la réaction (V), malheureusement les gaz contiennent toujours N_2O_4, ce qui laisse supposer des réactions parasites, soit en cours de réaction (V), soit avec les parois de verre.

Dans ces conditions, une identification certaine par spectroscopie infrarouge n'était pas possible d'autant plus que la seule référence que nous connaissons [9] mentionne une contamination permanente par NO_2 de sorte que les auteurs ont éliminé la partie du spectre où se trouve la bande la plus intense de NO_2. Cependant on peut dire que la phase gaz recueillie dans la cellule révèle et les bandes de NO_2 et celles signalées comme étant les plus intenses de NO_2F ; les premières diminuent d'intensité par refroidissement de la paroi de la cellule, alors que les secondes gardent une intensité presque constante.

Par ailleurs, après hydrolyse de quantités, même très faibles, de gaz, on détecte facilement l'ion F^- par complexation du Z_{IV} en présence d'alizarine S suivant [10].

Les premières investigations concernant l'action de N_2O_4 gaz montrent que les fluorodisulfates fixent ce gaz avec libération totale du fluor si l'on prend soin de terminer la manipulation à 70°.

Le dosage des résidus montre que le rapport N/S tend vers 0,5 et qu'une partie importante de cet azote est au degré d'oxydation (III).

Il est permis de penser dans l'état actuel de nos recherches que la réaction se déroule principalement suivant :


(VI) $F(SO_3)_2^- + N_2O_4 \rightarrow NO_2F + NOS_2O_7^-$.

En effet, on retrouve dans les spectres X des résidus, les raies principales des disulfates métalliques et de nitrosyle [11], $MNOS_2O_7$. On pourrait dans ce cas envisager un mécanisme d'action de N_2O_4 analogue à celui préconisé dans la réaction avec HSO_3Cl ou $NOSO_3Cl$ [[12], [13]].

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) H. A. LEHMANN et L. KOLDITZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 272, 1953, p. 69.
(2) D. D. DES MARTEAU et G. H. CADY, *Inorg. Chem.*, 6, n° 2, 1967, p. 416.
(3) P. VAST et J. HEUBEL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 800.
(4) E. HAYEK, A. CZALOUN et B. KRISMER, *Monatsch. Chem.*, 87, 1956, p. 741-748.
(5) E. L. MUETTERTIES et D. D. COFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5914.
(6) I. M. CHILTON et A. D. HORTON, *Anal. Chem.*, 27, 1955, p. 842.
(7) R. J. GILLESPIE, J. B. MILNE et R. C. THOMPSON, *Inorg. Chem.*, 5, n° 3, 1966, p. 472.
(8) J. BARR, R. J. GILLESPIE et R. C. THOMPSON, *Inorg. Chem.*, 3, n° 8, 1964, p. 1149.
(9) R. E. DODD, J. A. ROLFE et L. A. WOODWARD, *Trans. Faraday. Soc.*, 52, 1956, p. 145-150.
(10) CHARLOT, *Analyse qualitative*, Masson, Paris, 1953, p. 333.
(11) P. LEGRAND, *Thèse 3e cycle*, Faculté des Sciences de Lille, 2 avril 1968.
(12) M. WARTEL, S. NOËL et J. HEUBEL, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 181.
(13) R. DE JAEGER, P. LEGRAND et J. HEUBEL, *Comptes rendus*, 265, série C 1967, p. 1117.

(Faculté des Sciences de Lille, Laboratoire de Chimie minérale, B. P. n° 36, Lille-Gare, Nord.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les systèmes* VF_3-MF (M = K, Tl et Cs). Note (*), de MM. **Jean-Claude Cretenet** et **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par analyse thermique différentielle et diffraction X des systèmes VF_3-MF (M = K, Tl et Cs) nous a permis de caractériser dix combinaisons de formule générale : M_3VF_6, M_2VF_5, MVF_4, $M_2V_3F_{11}$ et $M_2V_5F_{17}$. Le type $M_2V_3F_{11}$ ne se manifeste qu'avec le potassium. M_3VF_6 et MVF_4 sont obtenus avec les trois éléments mis en jeu. Les composés M_3VF_6 sont tous polymorphes avec une forme haute température cubique faces centrées. KVF_4 présente également une transformation polymorphique. Seul K_3VF_6 avait été préparé jusqu'ici.

Après avoir étudié le système VF_3-RbF (1), nous avons déterminé les diagrammes des équilibres liquide-solide des systèmes VF_3-MF avec M = K, Tl et Cs. Cette étude a été faite par analyse thermique différentielle conduite à l'échauffement sur des mélanges préalablement fondus ou recuits et par diffraction X. Nous donnerons ici les principaux résultats relatifs aux diagrammes d'équilibre en rappelant, pour permettre la comparaison, ceux obtenus avec le rubidium.

Quatorze combinaisons ont été identifiées. Elles correspondent à l'union des deux fluorures MF et VF_3 dans les rapports moléculaires suivants : 3/1, 2/1, 1/1, 2/3 et 2/5. Seul K_3VF_6 était connu jusqu'ici [(2), (3), (4)].

Le type M_3VF_6 se manifeste avec les quatre éléments mis en jeu. La formation de ces composés dans l'état solide est très rapide. Ils sont tous à fusion congruente. K_3VF_6, Tl_3VF_6 et Cs_3VF_6 présentent une transfor-

Tableau I.

M_3VF_6.	Température (°C) de fusion.	Température (°C) de transformation.	a (Å).
K_3VF_6	1175	200	8,70
Rb_3VF_6	1128	345*	9,07
Tl_3VF_6	736	115	9,04
Cs_3VF_6	1075	345	9,47

(*) Dernière transformation.

mation polymorphique réversible; trois transformations ont été mises en évidence pour Rb_3VF_6 (1). Toutes les formes haute température sont cubiques faces centrées. Les données correspondantes sont indiquées dans le tableau I.

Les spectres de diffraction X des formes haute température de K_3VF_6, Tl_3VF_6 et Cs_3VF_6 sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

h, k, l.	K_3VF_6. $d_{mes.}$	K_3VF_6. $d_{calc.}$	K_3VF_6. I.	Tl_3VF_6. $d_{mes.}$	Tl_3VF_6. $d_{calc.}$	Tl_3VF_6. I.	Cs_3VF_6. $d_{mes.}$	Cs_3VF_6. $d_{calc.}$	Cs_3VF_6. I.
1 1 1.....	5,00	5,02	25	5,22	5,22	14	5,46	5,46	20
2 0 0.....	4,35	4,35	18	4,53	4,52	12	–	–	–
2 2 0.....	3,07	3,07	90	3,20	3,20	100	3,35	3,34	100
3 1 1.....	–	–	–	2,725	2,725	18	2,857	2,855	20
2 2 2.....	2,511	2,511	15	2,613	2,610	14	2,734	2,733	18
4 0 0.....	2,175	2,175	100	2,258	2,260	50	2,370	2,368	42
3 3 1.....	–	–	–	2,070	2,073	14	2,174	2,172	14
4 2 0.....	1,944	1,945	8	2,021	2,021	10	–	–	–
4 2 2.....	1,776	1,776	40	1,844	1,845	65	1,931	1,933	56
{3 3 3..... / 5 1 1.....}	1,675	1,674	12	–	–	–	1,821	1,822	14
4 4 0.....	1,538	1,538	23	1,598	1,598	20	1,675	1,674	22
6 2 0.....	1,376	1,375	12	1,428	1,429	17	1,497	1,492	20

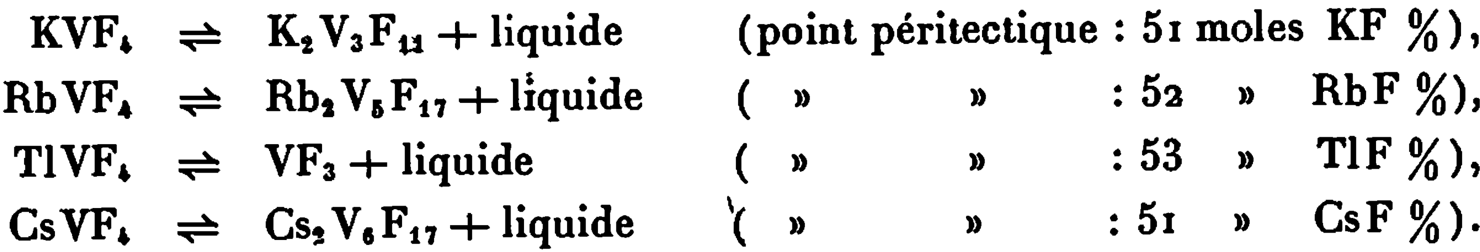
Ces composés ont un grand domaine de cristallisation qui est limité par deux eutectiques pour Rb, Tl et Cs et par un péritectique et un eutectique pour K. Les données correspondantes sont rassemblées ci-dessous :

	K_3VF_6.		Rb_3VF_6.		Tl_3VF_6.		Cs_3VF_6.	
Moles MF %.........	59,5 (p)	95,5	60,5	96,5	67	97	60	95
Température (°C).....	795	806	828	755	678	310	790	670

Le type M_2VF_5 est obtenu avec K et Rb. Rb_2VF_5 se décompose dans l'état solide à 690°. K_2VF_5 donne une réaction péritectique à 795°,


$$K_2VF_5 \rightleftharpoons K_3VF_6 + \text{liquide}.$$

Le type MVF_4 est obtenu avec les quatre éléments mis en jeu. Les composés MVF_4 se décomposent par réaction péritectique à 840, 928, 855 et 885° respectivement pour K, Rb, Tl et Cs. La phase solide résultant de cette réaction n'est du même type que pour le rubidium et le césium :


$KVF_4 \rightleftharpoons K_2V_3F_{11} + \text{liquide}$ (point péritectique : 51 moles KF %),
$RbVF_4 \rightleftharpoons Rb_2V_5F_{17} + \text{liquide}$ (» » : 52 » RbF %),
$TlVF_4 \rightleftharpoons VF_3 + \text{liquide}$ (» » : 53 » TlF %),
$CsVF_4 \rightleftharpoons Cs_2V_6F_{17} + \text{liquide}$ (» » : 51 » CsF %).

KVF_4 et $RbVF_4$ présentent une transformation polymorphique réversible respectivement à 775° et 115°.

Le type $M_2V_5F_{17}$ a été obtenu uniquement avec le potassium. $K_2V_3F_{11}$ se décompose par réaction péritectique à 860°,


$K_2V_3F_{11} \rightleftharpoons K_2V_5F_{17} + \text{liquide}$ (point péritectique : 46,5 moles KF %).

Le type $M_2V_5F_{17}$ se trouve avec M = K, Rb et Cs. Ces composés donnent une réaction péritectique respectivement à 920, 996 et 1008°. La phase solide engendrée est VF_3 et le liquide a pour composition 40,5, 48 et 39 moles MF % respectivement pour K, Rb et Cs.

Tous ces composés s'obtiennent dans l'état solide en chauffant les deux fluorures en proportions stœchiométriques à température convenable. Ils ont été également caractérisés par leur spectre de diffraction X.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) J.-C. Cousseins et J.-C. Cretenet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1464.
(2) R. S. Nyholm et A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3579.
(3) R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1725.
(4) B. M. Wanklyn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 481.

(Sorbonne, Chaire de Chimie minérale, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale du trithiocarbonate de plomb.* Note (*) de MM. **Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de deux variétés cristallines du trithiocarbonate de plomb. La forme A est hexagonale, groupe d'espace $P\,6_1$ ou $P\,6_5$,

$$a = 6,228 \pm 0,002\ \text{Å}, \quad c = 19,996 \pm 0,005\ \text{Å}, \quad Z = 6.$$

La forme B est orthorhombique, groupe d'espace $P\,2_1 2_1 2_1$ ou $P\,mn\,2_1$,

$$a = 8,853 \pm 0,003\ \text{Å}, \quad b = 8,054 \pm 0,003\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = 6,235 \pm 0,03\ \text{Å}, \quad Z = 4.$$

Le trithiocarbonate de plomb est préparé en solution aqueuse. Les cristaux précipitent par addition d'une solution d'acétate de plomb à une solution de trithiocarbonate de sodium. Suivant la concentration des solutions, on obtient deux variétés cristallines que nous appellerons : variété A obtenue en solution diluée et variété B obtenue en solution concentrée.

L'étude radiocristallographique utilise les diagrammes Debye-Scherrer. Indexation des raies de diffraction, calcul des paramètres, raffinement des valeurs de ces derniers sont établis par une méthode analytique à l'aide d'un ordinateur « I. B. M. » type 360 (1).

Nous avons supposé une isotypie entre une des variétés du sel de plomb et les trithiocarbonates alcalino-terreux comme on la rencontre dans les carbonates. Cette hypothèse s'est trouvé vérifiée pour la variété A. Nous avons pensé, toujours par comparaison avec les carbonates, que l'autre variété B, pouvait être du type orthorhombique, ce que nos résultats ont

TABLEAU I.

$d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I_r.	h, k, l.	$d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I_r.	h, k, l.
5,3972...	5,3951	40	1 0 0	2,2679...	2,2683	25	1 0 8
5,2143...	5,2090	30	1 0 1	2,2375...	2,2365	35	2 0 5
4,7507...	4,7482	70	1 0 2	2,1072...	2,1056	25	1 1 7
4,1960...	4,1939	60	1 0 3	2,0552...	2,0548	10	1 0 9
3,6665...	3,6673	50	1 0 4	2,0403...	2,0392	—	2 1 0
3,3347...	3,3334	100	0 0 6	2,0302...	2,0287	10	2 1 1
3,0785...	3,0778	55	1 1 1	2,0001...	1,9981	—	2 1 2
2,9750...	2,9740	20	1 1 2	1,9620...	1,9615	15	2 0 7
2,8341...	2,8358	30	1 0 6	1,9508...	1,9500 1,9497	15	2 1 3 1 1 8
2,6731...	2,6734	75	2 0 1	1,8902...	1,8882	—	2 1 4
2,6443...	2,6438	—	1 1 4	1,8755...	1,8753	—	1 0 10
2,6054...	2,6045	55	2 0 2	1,8342...	1,8337	—	2 0 8
2,5255...	2,5250	20	1 0 7	1,8178...	1,8167	10	2 1 5
2,4579...	2,4576	30	1 1 5	1,7709...	1,7700	—	3 0 2
2,3749...	2,3741	30	2 0 4	1,7387...	1,7395 1,7363	15	2 1 6 3 0 3

TABLEAU II.

d_{exp}.	d_{calc}.	I_r.	h, k, l.	d_{exp}.	d_{calc}.	I_r.	h, k, l.
5,1038...	5,0973	70	1 0 1	2,5327...	2,5322	10	3 1 1
4,9374...	4,9308	30	0 1 1	2,4687...	2,4667	–	0 3 1
4,4313...	4,4267	25	2 0 0	2,4635...	2,4654	–	0 2 2
4,3099...	4,3078	20	1 1 1	2,4300...	2,4300	25	2 1 2
4,0223...	4,0289	10	0 2 0	2,3772...	2,3762	45	1 3 1
3,6656...	3,6670	100	1 2 0	2,2128...	2,2134	15	4 0 0
3,3882...	3,3838	15	0 2 1	2,0704...	2,0711	20	3 1 2
3,2947...	3,2940	25	2 1 1	2,0328...	2,0347	25	0 3 2
3,1605...	3,1608	–	1 2 1	2,0221...	2,0231	–	1 0 3
2,9799...	2,9796	60	2 2 0	1,9628...	1,9622	20	1 1 3
2,9116...	2,9072	–	0 1 2	1,9166...	1,9168	–	0 4 1
2,7614...	2,7621	80	1 1 2	1,8915...	1,8920	10	3 2 2
2,6898...	2,6883	40	2 2 1	1,8735...	1,8734	–	1 4 1
2,6695...	2,6674	–	3 0 1	1,8489...	1,8488	20	2 3 2
2,5473...	2,5487	–	2 0 2				

effectivement confirmé. Les tableaux I et II groupent pour chaque forme les intensités relatives, les distances interréticulaires expérimentales et calculées et les indexations des raies les plus significatives. En fait, nous avons considéré les 30 premières raies de la variété A jusqu'à $d = 1{,}7$ Å et les 29 premières raies de la variété B jusqu'à $d = 1{,}8$ Å. La variété A est hexagonale, de groupe spatial $P\,6_1$ ou $P\,6_5$. Ses paramètres $a = 6{,}228 \pm 0{,}002$ Å et $b = 19{,}996 \pm 0{,}005$ Å donnent un rapport $c/a = 3{,}21$. Le bon accord entre les densités expérimentales à 20°C, $d_{exp} = 4{,}599$ g/cm³, et calculées, $d_{calc} = 4{,}67$ g/cm³, permet d'envisager le nombre de motifs par maille Z = 6.

La variété B est orthorhombique de groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$ ou $Pmn2_1$, paramètres : $a = 8{,}853 \pm 0{,}003$ Å, $b = 8{,}054 \pm 0{,}003$ et $c = 6{,}235 \pm 0{,}003$ Å; $d_{exp}^{20°C} = 4{,}707$ g/cm³, $d_{calc} = 4{,}709$ g/cm³; Z = 4.

Les spectres infrarouges des deux variétés cristallines se différencient par la position des bandes de vibration et leur rapport d'intensité.

TABLEAU III.

		ν_1.	ν_2.	$\nu_1 + \nu'_4$.	$\nu_1 + \nu''_4$.	ν_3.	ν'_4.	ν''_4.
$PbCS_3$ (A)	Fréq. (cm⁻¹).....	510	488	835	820	942–889	324	308
	Int.............	0,6	3,1	–	–	10–8,5	3,1	5,7
$PbCS_3$ (B)	Fréq. (cm⁻¹).....	505	480	812	820	937–871	324	311
	Int.............	0,5	1	–	–	6,5–10	2	2
$PbCS_3$ (Gattow) :								
	Fréq. (cm⁻¹).....	510	447	–	–	940–875	330	318

Le tableau III donne les valeurs relevées d'après les spectres et les attributions que nous proposons pour les deux formes A et B ainsi que les valeurs proposées par Gattow [2]. Nous pensons que les valeurs données par ce dernier correspondent au spectre d'un mélange des deux formes cristallines,

ce que nous avons pu vérifier par l'enregistrement du spectre d'un tel mélange où nous avons obtenu en particulier pour la bande ν_3 dédoublée les valeurs 942 et 873 cm^{-1}.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) Philippot et Maurin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1290.

(2) Krebs, Gattow et Muller, *Z. Naturforsh.*, 20 *b*, 11, 1965, p. 1017.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanismes de formation et de thermodécomposition des esters iminocarboniques.* Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah, Michel Brancourt** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

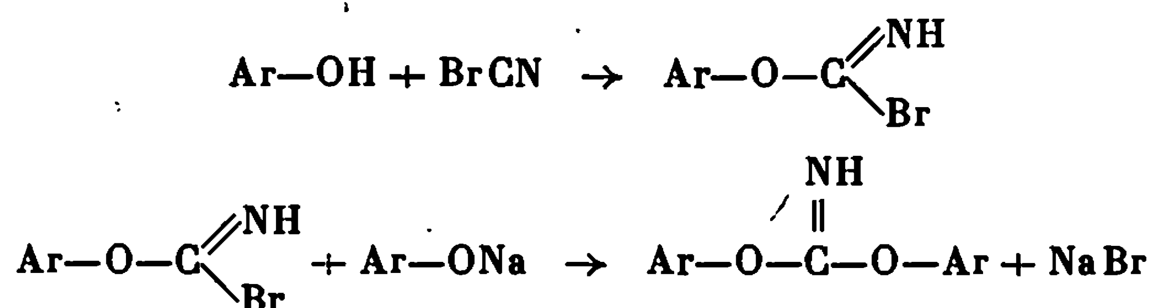
Étude du mécanisme de formation des esters iminocarboniques résultant de l'action du bromure de cyanogène sur les dérivés alcalins du diméthyl-2.6, du triméthyl-2.4.6, du méthyl-2 tertiobutyl-6 et du diméthyl-2.4 tertiobutyl-6 phénols.

Identification des produits de thermolyse d'esters iminocarboniques mixtes d'aryle et d'alkyle.

Les premiers esters iminocarboniques ont été obtenus par Cloëz [1] qui faisait agir le chlorure de cyanogène sur des alcoolates de sodium en solution dans les alcools correspondants; mais Cloëz prit ces produits pour des esters cyaniques R—O—C≡N.

Ce fut Nef [2] qui, à la suite d'une étude critique du travail de Cloëz et des résultats d'auteurs ultérieurs, reconnut la véritable identité de ces composés.

Il montra que le chlorure et le bromure de cyanogène sont sans action, même à 50°, sur l'éthylate de sodium exempt d'alcool éthylique en milieu d'éther anhydre et que, par contre, ces halogénures réagissent sur les alcoolates de sodium en présence d'alcools et sur le phénate de sodium en présence de phénol, en donnant naissance aux esters iminocarboniques; ceux-ci résulteraient de l'action d'alcoolate, respectivement de phénate, sur un halogénure d'iminocarbonate d'alkyle ou d'aryle formé dans une première phase :



La formation concomitante dans ces réactions, d'esters cyanuriques en quantités croissantes avec la température serait due à la polymérisation d'esters cyaniques instables qui prendraient naissance par décomposition de l'ester iminocarbonique.

Les travaux effectués au cours des dernières années par divers auteurs et les résultats que nous venons d'obtenir en poursuivant notre étude de l'action des halogénures de cyanogène sur les phénols et leurs dérivés alcalins ont permis de saisir de nouveaux aspects de ces réactions et de

mieux comprendre le mécanisme de la formation des esters iminocarboniques [3].

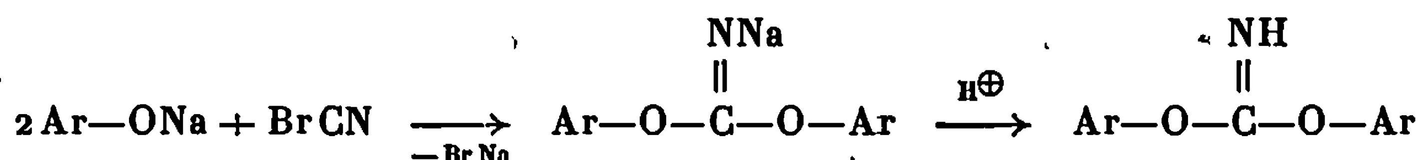
Ces travaux ont montré que l'action des halogénures de cyanogène en milieu anhydre et à température ordinaire sur les dérivés alcalins des phénols renfermant des substituants électronégatifs ne conduit pas aux esters cyaniques.

Par contre, les dérivés alcalins des phénols dont les positions o.o' sont occupées par des groupements électropositifs encombrants (groupe tertiobutyle) ou par le groupe phényle, conduisent à ces esters cyaniques [[4], [5]],

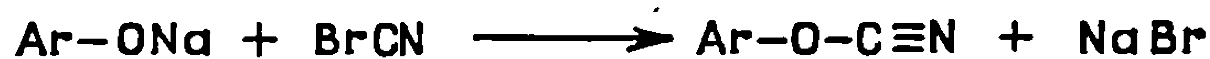


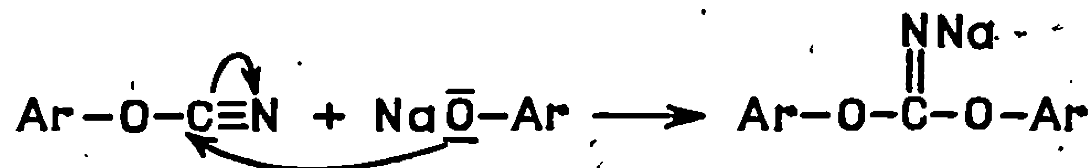
Les phénols libres soumis à l'action des halogénures de cyanogène en présence de triéthylamine, sont transformés en esters cyaniques, toutefois lorsqu'ils renferment plus de deux substituants électronégatifs capables de renforcer au-delà d'une certaine limite le caractère électrophile du groupe OCN, ils conduisent exclusivement aux esters iminocarboniques [3].

Par ailleurs, l'étude du diméthyl-2.6 et du triméthyl-2.4.6 phénols nous a permis de faire les observations suivantes : l'addition progressive de la suspension dans l'éther anhydre des dérivés sodés de ces phénols, à une solution éthérée, à la température de 0°, de bromure de cyanogène en excès, donne lieu à la formation d'esters cyaniques à côté de petites quantités d'esters iminocarboniques, alors que l'addition des mêmes réactifs dans l'ordre inverse conduit exclusivement aux esters iminocarboniques sodés :



Il apparaît donc que le mécanisme de cette dernière réaction correspond au schéma





le pouvoir nucléphile du phénate de sodium est suffisant pour transformer l'ester cyanique formé dans la première phase de la réaction.

Nous avons confirmé, en effet, que les cyanates de *m*-xylyle et de mésityle (obtenus par action du bromure de cyanogène respectivement sur le *m*-xylénol et le mésitol, en présence de triéthylamine), traités avec les dérivés sodés des phénols correspondants, dans les conditions de formation d'iminocarbonates (0°, en milieu d'éther éthylique) conduisent bien aux esters iminocarboniques correspondants.

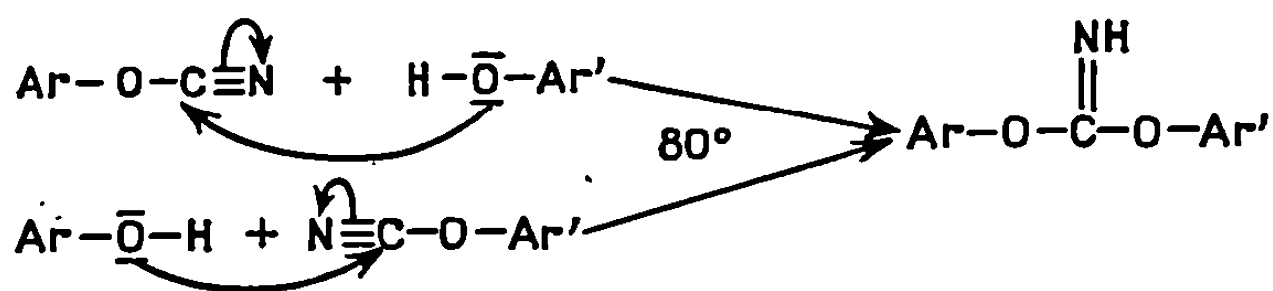
Nous avons complété ces résultats en examinant l'action du bromure de cyanogène mis en contact progressivement avec les dérivés lithiens des mêmes phénols et dans les mêmes conditions que précédemment. Or, dans ce cas, il apparaît un mélange d'esters cyaniques et d'esters iminocarboniques.

Ceci permet de penser que l'attaque par le phénate de lithium de l'ester cyanique formé dans une première phase, est plus lente que l'attaque par le phénate de sodium probablement par le fait que, le sodium étant plus électropositif que le lithium, la proportion d'ion phénate nucléophile est plus grande dans le cas du phénate de sodium que dans celui du phénate de lithium.

Poursuivant ces essais, nous avons constaté que le comportement des dérivés alcalins de deux autres phénols possédant en position 6 le groupe tertiobutyle encombrant, le méthyl-2 tertiobutyl-6 phénol et le diméthyl-2.4 tertiobutyl-6 phénol, vis-à-vis du bromure de cyanogène, est analogue à celui du *m*-xylénol et du mésitol. Cependant, les proportions d'esters cyaniques formés à côté d'esters iminocarboniques sont plus grandes que dans le premier cas, ce qui met l'accent sur l'importance de l'empêchement stérique sur la réactivité de la fonction cyanate.

Les esters cyaniques se scindant sous l'effet de la chaleur en phénols et en esters cyanuriques, il nous a paru intéressant d'examiner la thermodécomposition de quelques esters iminocarboniques mixtes en vue de déterminer le mécanisme de leur scission par identification de la nature des esters cyanuriques et des phénols qui prennent naissance dans cette réaction.

Les esters iminocarboniques dont nous avons étudié la thermolyse peuvent se former par les deux voies suivantes ([3]) :



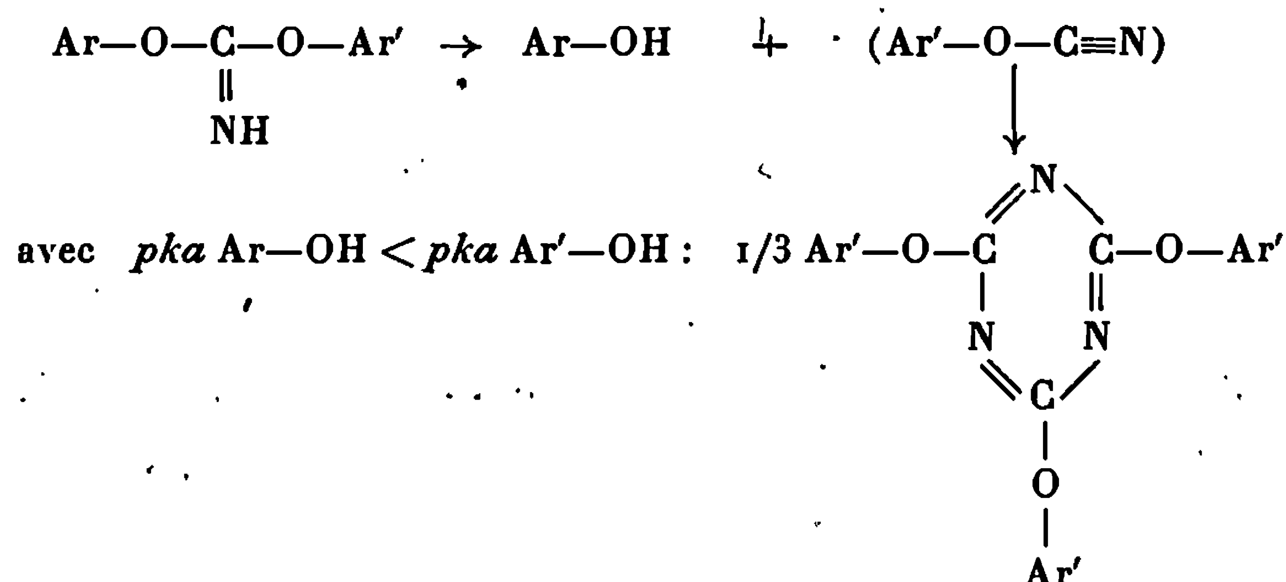
1 : Ar = mésityle, Ar' = trichloro-2.2.2 éthyle;
2 : Ar = biphénylyle-4, Ar' = mésityle;
3 : Ar = chloro-4 phényle, Ar' = mésityle;
4 : Ar = biphénylyle-4, Ar' = *m*-xylyle.

Le mode opératoire consiste à chauffer un échantillon d'ester iminocarbonique, en tube scellé, sous atmosphère d'azote, à 180° pendant 8 h. La masse réactionnelle est ensuite reprise avec une solution de soude caustique pour extraire le phénol; dans le résidu, après purification, on identifie l'ester cyanurique formé, avec un échantillon authentique préparé par action du chlorure d'aluminium anhydre sur l'ester cyanique correspondant ([3]).

Les résultats obtenus peuvent se résumer de la manière suivante :

1 → mésitol + cyanurate de trichloro-2.2.2 éthyle,
2 → hydroxy-4 biphényle + cyanurate de mésityle,
3 → chloro-4 phénol + cyanurate de mésityle,
4 → hydroxy-4 biphényle + cyanurate de *m*-xylyle.

En examinant les *pka* des différents phénols et alcool entrant dans la composition de ces iminocarbonates, il apparaît que, dans tous les cas, la scission s'effectue de manière à libérer le phénol le plus acide avec formation du cyanurate dérivant du phénol ou de l'alcool le moins acide :



(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) S. Cloëz, *Comptes rendus*, 44, 1857, p. 482.

(2) J. U. Nef, *Ann. Chem.*, 287, 1895, p. 265.

(3) M. Hedayatullah, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1472.

(4) R. Stroh et H. Gerber, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 1000.

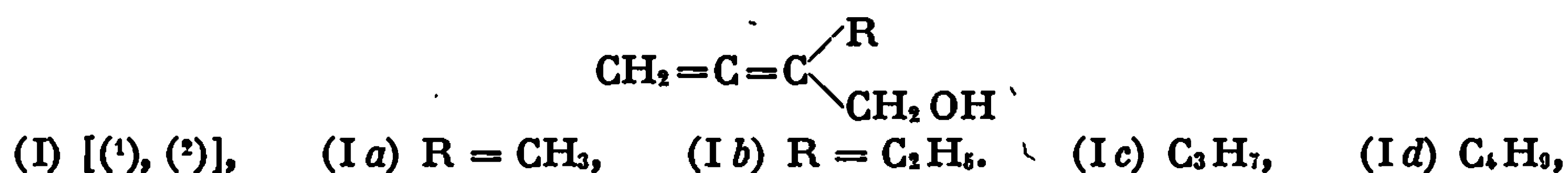
(5) M. Hedayatullah, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 416.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale,*
Conservatoire national des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de cétones et d'esters γ-alléniques.* Note (*) de Mme **Suzanne Gelin**, MM. **René Gelin** et **Michel Albrand**, présentée par M. Georges Champetier.

Les acétyl-2 alcoyl-4 hexadiène-4.5 oates d'éthyle obtenus par condensation de bromures α-alléniques sur l'acétylacétate d'éthyle sodé donnent très facilement les cétones et les esters γ-alléniques sans isomérisation.

Les alcools α-alléniques du type :



$$CH_2{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown CH_2OH\end{matrix}$$

(I) [(1), (2)], (I *a*) R = CH_3, (I *b*) R = C_2H_5, (I *c*) C_3H_7, (I *d*) C_4H_9,

sont transformés en bromures alléniques $CH_2{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown CH_2Br\end{matrix}$ (II), sans isomérisation, en faisant agir PBr_3 en solution benzénique comme le préconise Dupont et coll. (3). L'action du phosphite de triphényle dibromé dans la pyridine (4) présente l'inconvénient de libérer du phénol difficilement séparable par distillation. Trois de ces bromures avaient déjà été synthétisés par d'autres voies : par Traynard (5) pour (II *a*) et (II *b*), par Michel et Troyanowsky (6) pour (II *b*) et (II *d*).

Les bromures alléniques préparés par cette méthode sont obtenus purs et ils sont stables. Leur pureté est contrôlée par C. P. V., il n'apparaît qu'un seul pic (colonne de chromosorb W imprégnée de 10 % de polyester de Craig). Isolés en chromatographie préparative, ils ne montrent aucune isomérisation en diènes conjugués.

Les bromures (II) se condensent sur l'acétylacétate d'éthyle sodé en donnant les β-cétoesters alléniques (III) attendus.



$$CH_3{-}CO{-}CH(CO_2C_2H_5)CH_2{-}C(R){=}C{=}CH_2 \quad \text{(III)}$$

	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	d^{22}.	n_D^{24}.	RMN δ.10⁻⁶ (CD Cl₃), protons alléniques.
(III *a*).........	55	87/0,0	1,003	1,4650	4,64
(III *b*).........	66	78/0,2	0,989	1,4630	4,71
(III *c*).........	65	97/0,3	0,984	1,4635	4,67
(III *d*).........	71	103/0,3	0,969	1,4638	4,65

La soude aqueuse à l'ébullition transforme ces esters β-cétoniques alléniques (III) en cétones γ-alléniques (IV) sans isomérisation. Cette cou-

pure est facile et la concentration de la soude est sans importance (de 10 à 40 %). Il n'y a pratiquement pas de coupure acide, même avec de la soude à 40 % alors que le propargylacétylacétate d'éthyle traité par la soude aqueuse à 30 % se transforme quantitativement en acide diméthyl-2.5 furoïque (7).

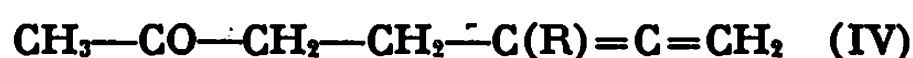
Les composés suivants ont été synthétisés :

(IV *a*) méthyl-5 heptadiène-5.6 one-2;

(IV *b*) éthyl-5 heptadiène-5.6 one-2;

(IV *c*) propyl-5 heptadiène-5.6 one-2;

(IV *d*) butyl-5 heptadiène-5.6 one-2.


$CH_3—CO—CH_2—CH_2—C(R)=C=CH_2$ (IV)

	Rdt (%).	É (°C/mmHg).	d^{22}.	n_D^{24}.	RMN δ.10⁻⁶ (CD Cl₃), protons alléniques.
(IV *a*).........	72	34/0,4	0,891	1,4640	4,62
(IV *b*).........	80	40/0,5	0,881	1,4625	4,70
(IV *c*).........	86	64/1	0,887	1,4632	4,71
(IV *d*).........	85	73/0,9	0,872	1,4630	4,67

Les cétones γ-alléniques sont très stables en milieu alcalin, puisque nous venons de voir qu'elles sont obtenues par action de la soude à l'ébullition. Elles sont également stables en milieu acide. En effet, la distillation sur acide phosphorique ne les modifie pas, alors que dans les mêmes conditions les cétones γ-acétyléniques subissent une isomérisation en furanne (8).

Les esters d'acides β-alléniques (V) peuvent être obtenus par la coupure éthérée des esters β-cétoniques alléniques (III) (chauffage dans l'éthanol en présence d'éthylate de sodium); ont été ainsi synthétisés :

(V *a*) méthyl-4 hexadiène-4.5 oate d'éthyle;

(V *b*) éthyl-4 hexadiène-4.5 oate d'éthyle;

(V *c*) propyl-4 hexadiène-4.5 oate d'éthyle;

(V *d*) butyl-4 hexadiène-4.5 oate d'éthyle.


$CH_2=C=C(R)—CH_2CH_2CO_2C_2H_5$ (V)

	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	d^{22}.	n_D^{24}.	RMN δ.10⁻⁶ (CD Cl₃), protons alléniques.
(V *a*)..........	45	55/0,4	0,933	1,452	4,64
(V *b*)..........	55	72/1	0,936	1,454	4,70
(V *c*)..........	55	61/0,2	0,913	1,455	4,67
(V *d*)..........	60	81/0,7	0,910	1,456	4,65

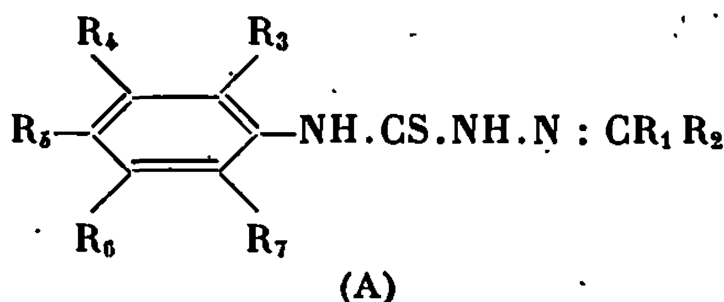
(*) Séance du 8 juillet 1968.
(1) S. Gelin, R. Gelin et M. Albrand, *Comptes rendus*, 266, série C, 1967, p. 1183.
(2) N. Lumbroso-Bader, E. Michel et C. Troyanowsky, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.
(3) G. Dupont, R. Dulou et G. Lefèvre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 816.
(4) D. K. Black, S. R. Landor, A. N. Patel et P. F. Whiter, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2260.
(5) Traynard, *Thèse*, Marseille, 1961.
(6) C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 613; E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048; 262, 1966, sérieC, p. 1705; 260, 1965, p. 1434.
(7) R. Gelin, *Thèse*, Lyon, 1954, p. 42.
(8) J. Colonoe et R. Gelin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 208.

(*Institut National des Sciences appliquées,*
Laboratoire de Chimie organique,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazones.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

La triméthylation-2.4.6 du phényle des phényl-4 thiosemicarbazones produit un effet hypsochrome très faible ou nul et bien moins important que la triméthylation-2.4.6 du phényle des phényl-4 semicarbazones correspondantes.

Continuant des recherches chimiques et physiques sur les acylhydrazones ([1]) et, en particulier, sur les arylthiosemicarbazones ([2]) j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des aryl-4 thiosemicarbazones du type (A) :



[où R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 = H, alkyle, halogène, aryle ou groupement spectralement aromatoïde (hétérocycle, etc.), NO_2, COOH, SO_3H, etc., OH, SH, NH_2, etc. et les dérivés de ces groupements].

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption des composés suivants : *triméthyl*-2.4.6 *phényl*-4 *thiosemicarbazide* [185°, 195°; prismes ([3])] et *triméthyl*-2.4.6 *phényl*-4 *thiosemicarbazones* de : *acétone* (199°, 224°; prismes), *cyclohexanone* (190°, 199°; feuillets), *hexahydrobenzaldéhyde* (198°, 210°; aig. très fines), *crotonaldéhyde* (222°, 240°; aig. très fines), *furfuraldéhyde* (220°, 257°; aig. très fines), *cinnamaldéhyde* (204°, 218°; aig. fines jaunâtres), *acétophénone* (200°, 212°; aig. fines), *benzaldéhyde* (205°, 225°; aig. très fines) et ses dérivés : *méthyl*-2-(199°, 214°; aig. cotonneuses), *méthyl*-3-(195°, 210°; aig. cotonneuses adhérentes), *méthyl*-4-(202°, 215°; prismes), triméthyl-2.4.6-(195°, 208°; feuillets), *chloro*-2-(242°, 286°; aig. très fines), *chloro*-3-(204°, 220°; aig.), *chloro*-4-(230°, 254°; feuillets), *dichloro*-2.6-(232°, 260°; aig. très fines), *méthoxy*-2-(206°, 220°; feuillets), *méthoxy*-3-(200°, 208°; aig. cotonneuses), *méthoxy*-4-(199°, 207°; aig. très fines), *hydroxy*-2-(198°, 218°; aig. fines), *nitro*-2-(228°, 245°; aig. fines jaunâtres), *nitro*-3-(220°, 235°; aig. fines presque incolores) et *nitro*-4-*benzaldéhyde* (245°, 269°; aig. fines jaunâtres presque incolores).

La triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazide a été synthétisée par action de l'hydrazine en excès sur le triméthyl-2.4.6 phénylisothiocyanate ou sur la N.N'-bis-[triméthyl-2.4.6 phényl]-thiourée (Rdt presque quan-

titatif). Les triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazones ont été préparées suivant les méthodes utilisées pour la synthèse des dérivés des hydrazones et en particulier pour celle des phényl-4 thiosemicarbazones, à savoir en traitant, soit les composés carbonylés ou certains de leurs dérivés (acétals, etc.) par la triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazide, soit les

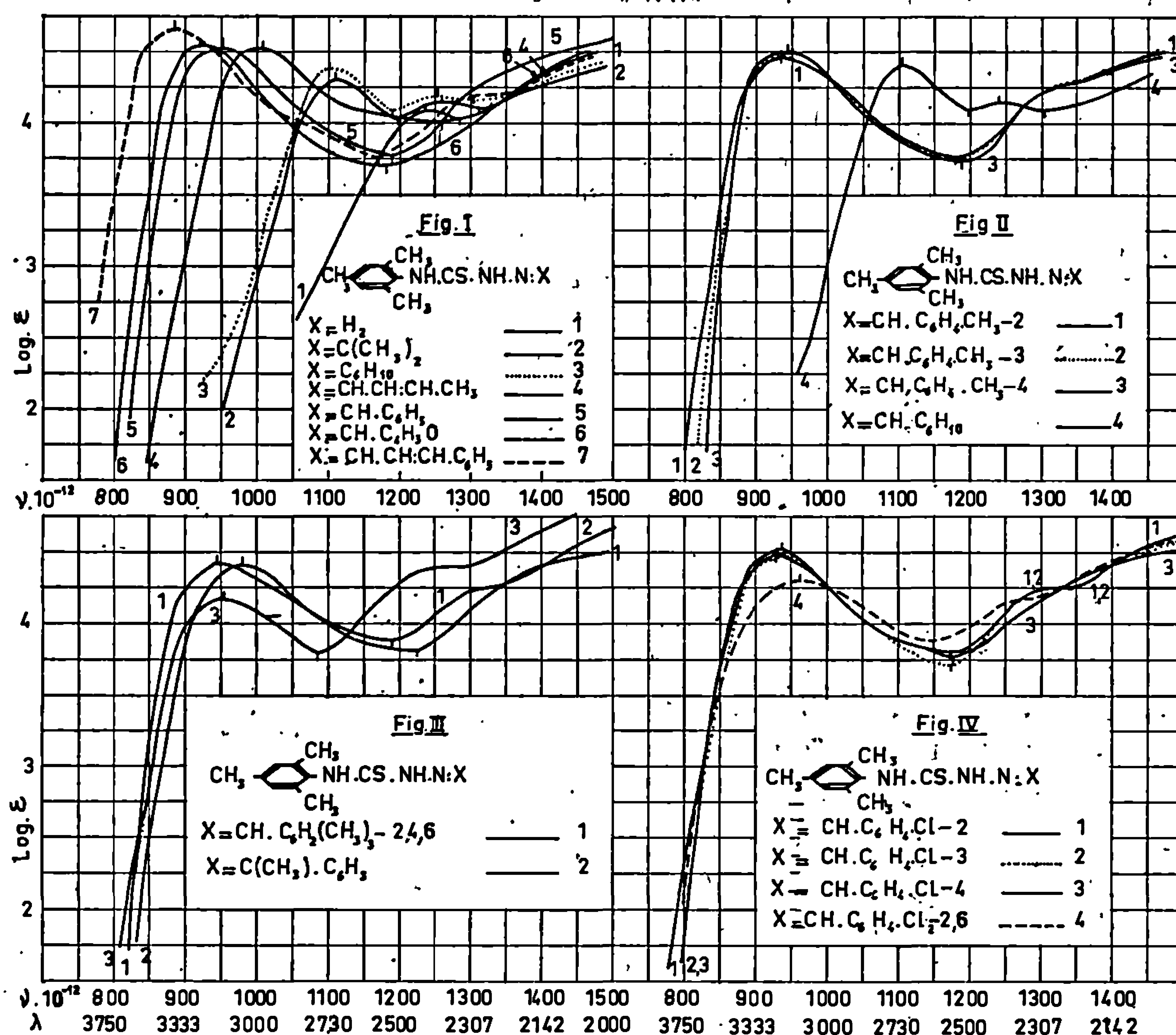


Fig. I à IV.

hydrazones de ces composés par le triméthyl-2.4.6 phénylisothiocyanate.

La comparaison de l'absorption de la triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazide et des triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazones (*fig.* I-VI) avec celle des composés non triméthylés correspondants (²) montre que la triméthylation-2.4.6 de leur phényle se traduit, en général, par un effet hypso- ($0 \leq \Delta\nu \leq 10$) et hypo-chrome ($0 \leq -\Delta \log \varepsilon \leq 0{,}05$) négligeable sur la bande principale A la plus proche du visible. La bande A des triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazones surtout de celles des composés carbonylés absorbants est *voisine* de la bande A des thiosemicarbazones correspondantes, en accord avec ce qu'on observe pour les triméthyl-2.4.6 phényl-4 semicarbazones dont l'absorption se rapproche de celle des semi-

carbazones correspondantes. Il est à noter que l'effet hypsochrome de la triméthylation-2.4.6 du phényle des phényl-4 thiosemicarbazones est bien plus faible que celui de la triméthylation-2.4.6 du phényle des phényl-4 semicarbazones correspondantes ($5 \leq \Delta\nu \leq 45$) ([6]); ceci était à pressentir d'après les relations spectrales entre les thiosemicarbazones et phényl-4 thiosemicarbazones d'une part, et entre les semicarbazones et phényl-4 semicarbazones d'autre part, le passage des semicarbazones aux phényl-4 semicarbazones se traduisant par un effet spectral sur la bande A bien plus important que dans le cas du passage des thiosemicarbazones aux phényl-4 thiosemicarbazones. *Grosso modo*, le (C_6H_5 | NH.CO.NH.N : CR_1R_2) est,

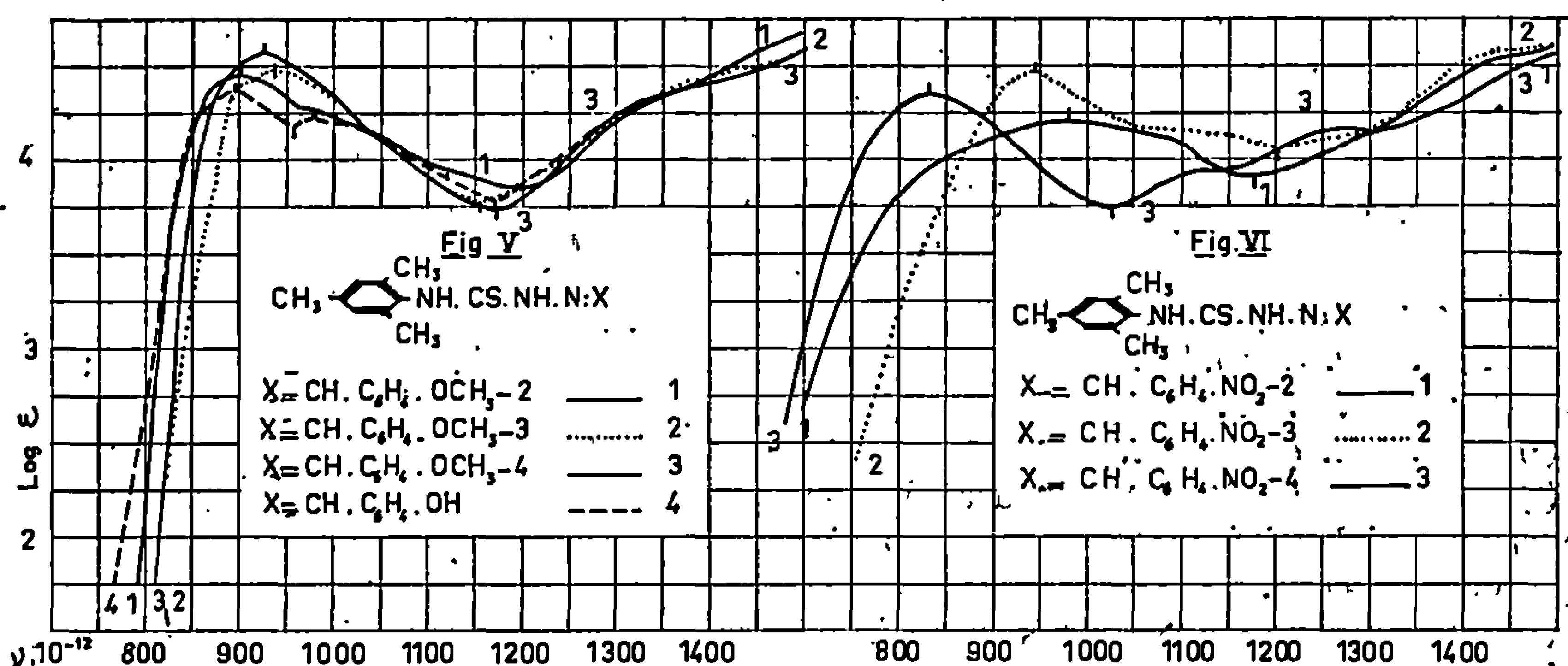


Fig. V et VI.

dans tous les cas étudiés, plus sensible que le (C_6H_5 | NH.CS.NH.N : CR_1R_2) aux substitutions effectuées sur le phényle et plus généralement aux remplacements du phényle par d'autres groupements ou éléments (recherches inédites).

En particulier, on constate que :

1° La triméthylation-2.4.6 de la phényl-4 thiosemicarbazide se traduit par un faible effet hypochrome sans changement sensible de la fréquence de son maximum A (*fig.* I).

2° La triméthylation-2.4.6 du phényle non benzylidénique de la phényl-4 thiosemicarbazone du benzaldéhyde est accompagnée par un effet hypso- et hypo-chrome sur la bande A négligeable (*fig.* I).

3° Les variations du spectre d'absorption de la triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazone du benzaldéhyde provoquées par la substitution aux hydrogènes de son groupement $CH.C_6H_5$ des groupements transparents (CH_3, Cl, etc.), auxochromes (CH_3O, etc.) ou absorbants (NO_2, etc.) sont, dans une certaine mesure, analogues à celles observées pour les dérivés acylés des hydrazones ([4]) (*fig.* I, II, III, IV, V et VI). Plus précisément, les principales relations spectrales qualitatives entre les triméthyl-2.4.6

phényl-4 thiosemicarbazones des composés carbonylés sont analogues ([7]) à celles observées pour tous les dérivés fonctionnels azotés étudiés de ces mêmes composés (imines, oximes, hydrazones et leurs dérivés) ([8]).

4° Les absorptions des différentes dialkyl-2.6-, dichloro-2.6- et trichloro-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazones sont très voisines des triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazones correspondantes (recherches inédites).

5° Les effets spectraux de la triméthylation-2.4.6 du phényle des phényl-4 thiosemicarbazones sont, en général, analogues mais moins importants que ceux de la triméthylation-2.4.6 du phényle des phényl-4 guanylhydrazones, en accord avec les relations spectrales entre les arylsemicarbazones, arylthiosemicarbazones et arylguanylhydrazones correspondantes (recherches inédites).

Je poursuis ces recherches en vue d'étudier le domaine de validité des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

([1]) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1941, p. 427; 1947, p. 664; 1954, p. 1391; 1955, p. 659; 1957, p. 1242; 1967, p. 84.

([2]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 504 et recherches inédites.

([3]) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/3 000, N/30 000, N/1000, N/10 000, N/5 000, N/50 000.

([4]) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Les points de fusion des composés étudiés sont, très souvent, des points de transformation chimique (décomposition, etc.).

([5]) Toutes les substances étudiées purifiées par cristallisations dans l'alcool à 95 % sont incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S, Cl) est en accord parfait avec leur formule élémentaire. L'analyse élémentaire du produit de la réaction de la triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazide avec la benzophénone ne correspond pas à celle de la triméthyl-2.4.6 phényl-4 thiosemicarbazone de la benzophénone. L'étude de ce produit, dont l'absorption est représentée par la courbe 3 de la figure III, est en cours.

([6]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 410; *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 782.

([7]) Excepté, évidemment, le cas des modifications *dissemblables* des chromophores principaux.

([8]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 427; 1952, p. 446; 1967, p. 84 et recherches inédites.

(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configuration absolue de l'acide α-isopropylphénylacétique et détermination de sa pureté optique par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. **Alain Horeau** et **Jean-Paul Guetté**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La configuration absolue de l'acide (—) α-isopropyl phénylacétique I est R, ainsi qu'il résulte d'une nouvelle filiation chimique reliant cet acide au (+) phénylisopropylcarbinol de configuration R connue. On confirme cette configuration absolue et la pureté optique de l'acide I par l'étude des spectres R. M. N. de sels diastéréoisomères formés dans $CDCl_3$ à l'aide de l'(α-naphtyl)-1 éthylamine II optiquement pure.

L'affirmation de Cervinka et Hub [1] selon laquelle l'acide α-isopropylphénylacétique lévogyre aurait la configuration S est en contradiction avec la « règle des déplacements » de Freudenberg [2] et avec les résultats d'Halpern et Westley [3] comparant les temps de rétention d'amides diastéréoisomères en C. P. V. Cependant, Cervinka et Hub [4] ont récemment établi une corrélation chimique entre l'acide (—) α-isopropyl phénylacétique et l'acide R (—) hydratropique de configuration absolue connue, par passage à partir de ces deux acides, au phényl-2-méthyl-3-butane optiquement actif. Cette série de réactions confirmerait donc les résultats antérieurs de Cervinka : l'acide (—) isopropyl phénylacétique aurait bien la configuration S.

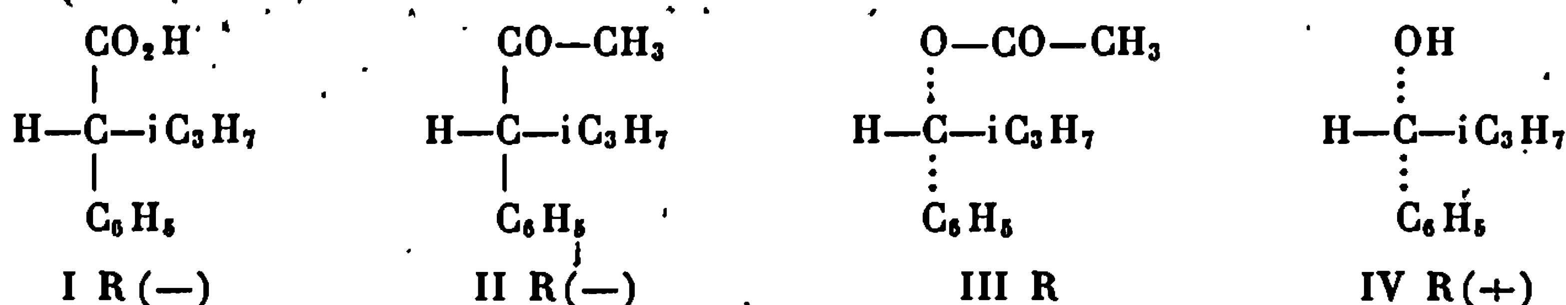
Ce résultat, malgré son aspect convaincant, nous a beaucoup surpris, en raison de deux constatations que nous avions faites :

a. Le (—) menthol en solution pyridinique, dédouble les anhydrides correspondant aux acides α-méthyl et α-éthyl phénylacétiques, de configuration absolue connue, mais aussi l'anhydride correspondant à l'acide α-isopropyl phénylacétique, en laissant en solution, dans tous les cas, un excès d'acide dextrogyre.

b. Les esters des acides α-méthyl, α-éthyl et α-isopropyl phénylacétiques dextrogyres et de *l*-menthol présentent tous les trois, en chromatographie en phase gazeuse, sur colonne de carbowax 20 M, un temps de rétention inférieur à celui des esters des acides lévogyres correspondants.

Pour trancher le différent, nous avons réalisé une nouvelle filiation chimique. L'acide α-isopropyl phénylacétique I lévogyre ($[\alpha]_D^{22} = -51°,5$, $c = 4,4$ $CHCl_3$, pureté optique 82,5 %) a été transformé en phényl-3 méthyl-4 pentanone-2 II lévogyre, par action du méthyl lithium. Une oxydation de cette cétone selon Baeyer-Villiger, à l'aide de l'acide perbenzoïque dans le chloroforme [5] pendant 10 jours nous a conduits à 60 % d'acétate du phénylisopropylcarbinol III. La saponification de ce dernier conduit (après purification par C. P. V. préparative sur silicone SE 30) à l'iso-

propylphénylcarbinol IV dextrogyre, $[\alpha]_D^{22} = +38^o,1$ ($c = 7,1$, éther). La pureté optique de l'échantillon isolé, 79 % ([6]), montre que la suite de réactions a été effectuée sans racémisation appréciable. Il est bien établi ([5]) qu'elle s'effectue avec rétention de configuration.



La configuration absolue R de l'énantiomère dextrogyre du carbinol obtenu a été démontrée par trois méthodes distinctes :

— par l'application de la règle de déplacement de Freudenberg aux esters des alcoylphénylcarbinols ([6]);

— par la synthèse asymétrique de ces alcools par réduction des alcoylphénylcétones à l'aide du magnésien du (+) chloro-1 méthyl-2 butane qui conduit toujours aux carbinols lévogyres ([6]);

— enfin par la méthode de dédoublement partiel appliquée au (+) isopropylphénylcarbinol ([7]).

D'après la filiation décrite plus haut, il semble donc établi que la configuration absolue de l'acide (—) α-isopropylphénylacétique est bien R.

La R. M. N. peut être utilisée pour établir la configuration absolue des acides α-alcoylphénylacétiques. Si l'on enregistre les spectres R. M. N. des « sels diastéréoisomères » formés à partir d'un acide racémique et d'une amine optiquement pure, nous avons montré ([8]) récemment que les signaux correspondant à certains protons de l'acide apparaissent à des champs différents pour chaque énantiomère. Nous précisons ici les deux remarques nouvelles suivantes : si nous examinons des acides de pureté optique inconnue, la position relative des signaux correspondant à un même proton pour les deux antipodes renseigne sur la configuration absolue de l'énantiomère le plus abondant; d'autre part, les intensités relatives des signaux permettent de calculer la pureté optique de l'acide partiellement dédoublé. C'est ainsi que, dans le cas des acides $C_6H_5—CH(R)—CO_2H$, optiquement impurs, le signal correspondant au proton benzylique de l'énantiomère dextrogyre apparaît toujours à des champs plus élevés que celui correspondant au proton benzylique de l'antipode lévogyre si la base auxiliaire utilisée est la (—) (α-naphtyl)-1 éthylamine.

La différence de déplacement chimique entre les signaux des protons benzyliques des antipodes des acides $C_6H_5—CH(R)—CO_2H$ est importante. De 9 c/s si R = méthyle, elle passe à 18 c/s si R = éthyle et atteint 38 c/s si R = isopropyle. Dans ce dernier cas, on peut donc obtenir une évaluation précise de la pureté optique. Le spectre R. M. N. d'un échantillon $[\alpha]_D^{22} = -32^o,6$ en présence de (+) (α-naphtyl)-1 éthylamine

permet de calculer une pureté optique égale à 51,4 ± 1,5 %. Cette valeur est conforme à celle (52,5 %) qu'on peut déduire du pouvoir rotatoire maximal décrit par Mosher : $[\alpha]_D^{24} = 62^o,5$ ($c = 4,4$, $CHCl_3$) (2).

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) O. Cervinka et L. Hub, *Chem. Comm.*, 1966, p. 761.
(2) C. Aaron, D. Dull, J. Schmiegel, D. Jaeger, Y. Ohashi et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2797.
(3) B. Halpern et J. W. Westley, *Chem. Comm.*, 1967, p. 237.
(4) O. Cervinka et L. Hub, *Z. Chem.*, (7), 11, 1967, p. 423.
(5) K. Mislow et J. Brenner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2318.
(6) R. MacLeod, F. J. Welch et H. S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 876.
(7) R. Weidmann et A. Horeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 117.
(8) J.-P. Guetté, L. Lacombe et A. Horeau, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 166.

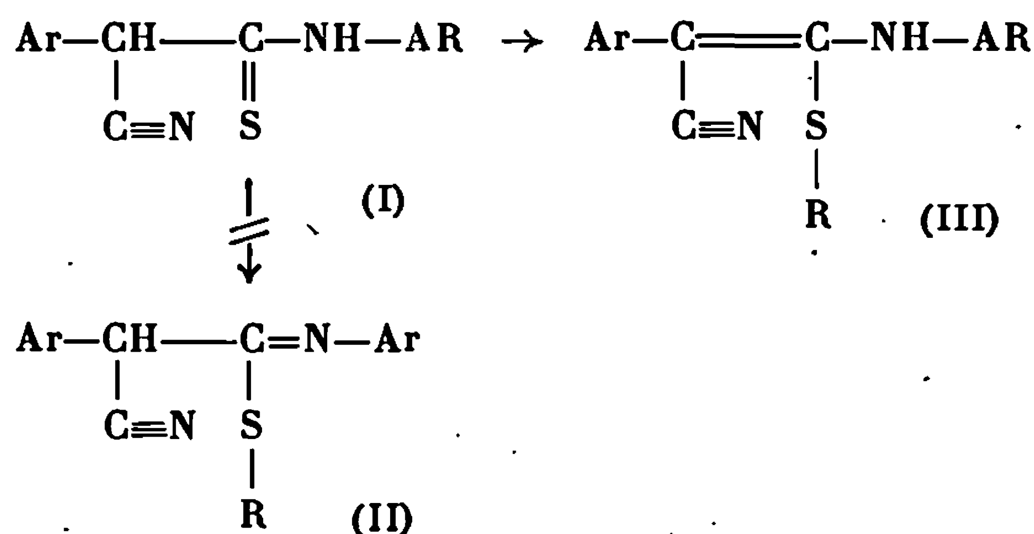
(Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
Collège de France,
place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alkylation des arylthiocyanacétamides.* Note (*)
de Mme **Suzanne Geiger**, MM. **Marcel Pesson** et **Yves Person**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'alkylation des arylthiocyanacétamides conduit à des composés S-alkylés pour lesquels l'étude des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire conduit à proposer une structure styrénique.

Il est connu que l'alkylation des thioamides conduit, en général, aux dérivés S-alkylés des isothioamides tautomères. Cependant, si le carbone en α de la fonction thioamide est porteur d'un hydrogène suffisamment activé par des groupements attracteurs d'électrons, il peut arriver que ce dernier participe à une nouvelle prototropie dont résultent des composés S-alkylés de structure différente [(1), (2)]. Ce phénomène paraît se produire dans le cas des arylthiocyanacétamides que nous avons précédemment décrits (3).

La méthylation du phénylthiocyanacétanilide (I, Ar = C_6H_5), soit par le sulfate de méthyle en milieu alcalin, soit par le diazométhane dans un mélange tétrahydrofuranne-éther éthylique conduit au même produit, F 124° (déc.) (4) qui devrait normalement être le S-méthyl N-phényl phénylisothiocyanacétamide (II, Ar = C_6H_5, R = CH_3).

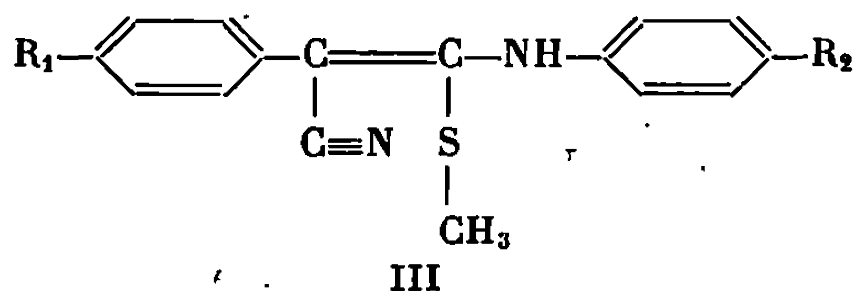


Cependant, le spectre infrarouge (KBr) du produit de méthylation montre l'existence d'une bande NH (3 260 cm^{-1}); par ailleurs, la bande C≡N (2190 cm^{-1}), intense, a subi, par rapport à la bande correspondante du phénylthiocyanacétanilide, un déplacement (65 cm^{-1}) vers les plus basses fréquences (en faveur d'un nitrile α-éthylénique). Ces résultats nous amènent à rejeter la structure (II) pour ce produit. Par contre, une structure du type (III) : cyano-1 méthylmercapto-2 phénylamino-2 styrène (III, Ar = C_6H_5, R = CH_3) rend bien compte des faits observés. Elle est confirmée par le spectre R. M. N. qui, en dehors des protons aromatiques, ne révèle l'existence que de trois protons S—CH_3 ($2{,}2.10^{-6}$) et un proton NH ($6{,}5.10^{-6}$). Spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 235 nm

(ε : 10 640). λ_{max} 345 nm (ε = 15 500). Analyse : $C_{16}H_{14}N_2S$, calculé %, C 72,18; H 5,26; N 10,53; S 12,03; trouvé %, C 71,94; H 5,42; N 10,38; S 11,83. Ainsi, la présence en α de la fonction thioamide, d'un noyau aromatique et d'une fonction nitrile suffit pour conduire à la formation de composés éthyléniques, précédemment observée sous l'influence de groupements plus activants [(1), (2)].

L'éthylation par le sulfate d'éthyle conduit à un dérivé S-éthylé de même structure (III, Ar = C_6H_5, R = C_2H_5), F 90° (déc.), spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 221 nm (ε = 17 000), λ_{max} 283 nm (ε = 10 650), λ_{max} 345 nm (ε = 14 580); spectre infrarouge (KBr) : NH, 3 255 cm^{-1}; C≡N, 2190 cm^{-1}.

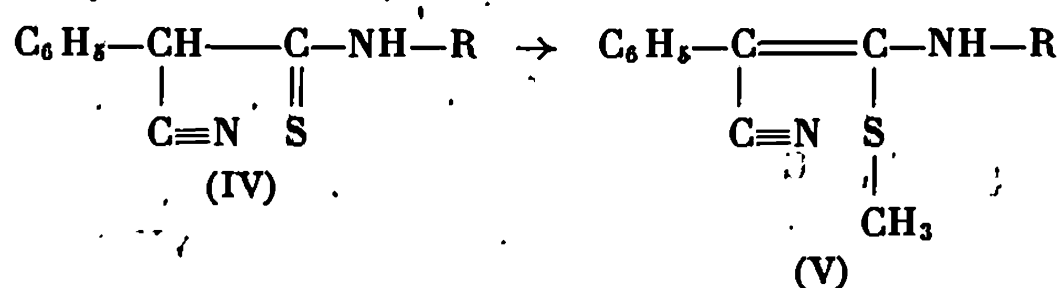
Nous avons tenté de favoriser la formation de composés répondant à la structure (II) en augmentant l'acidité du proton fixé à l'azote par introduction d'un substituant attracteur d'électrons sur le noyau aromatique contigu et en diminuant l'acidité du proton fixé au carbone au moyen d'un substituant donneur sur l'autre noyau aromatique. Cependant, les dérivés isolés possèdent une structure styrénique (III).



III

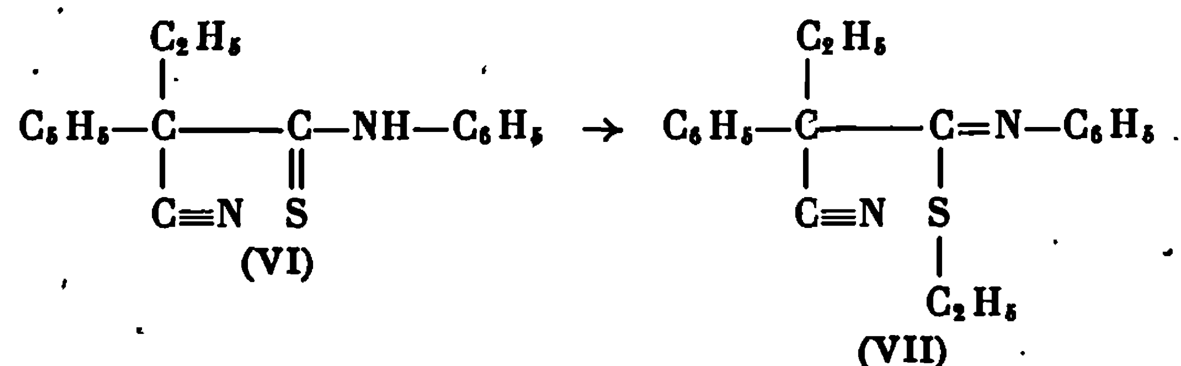
R₁.	R₂.	F (°C).	Spectre ultraviolet (éthanol). λ_{max}.	ε_{max}.	Spectre infrarouge (KBr). ν(NH).	ν(C≡N).
OCH_3	H	108 (déc.)	250 288 345	13 220 11 640 15 785	3 255	2 200
OCH_3	Cl	105 (déc.)	248 294 350	14 540 13 440 15 975	3 250	2 200
H	NO_2	138 (déc.)	225 312 380	16 170 14 930 20 735	3 375	2 210

La structure styrénique est conservée dans le cas des composés S-méthylés (V) dérivant des N-alkyl et N-cycloalkylphénylthiocyanacétamides (IV) :



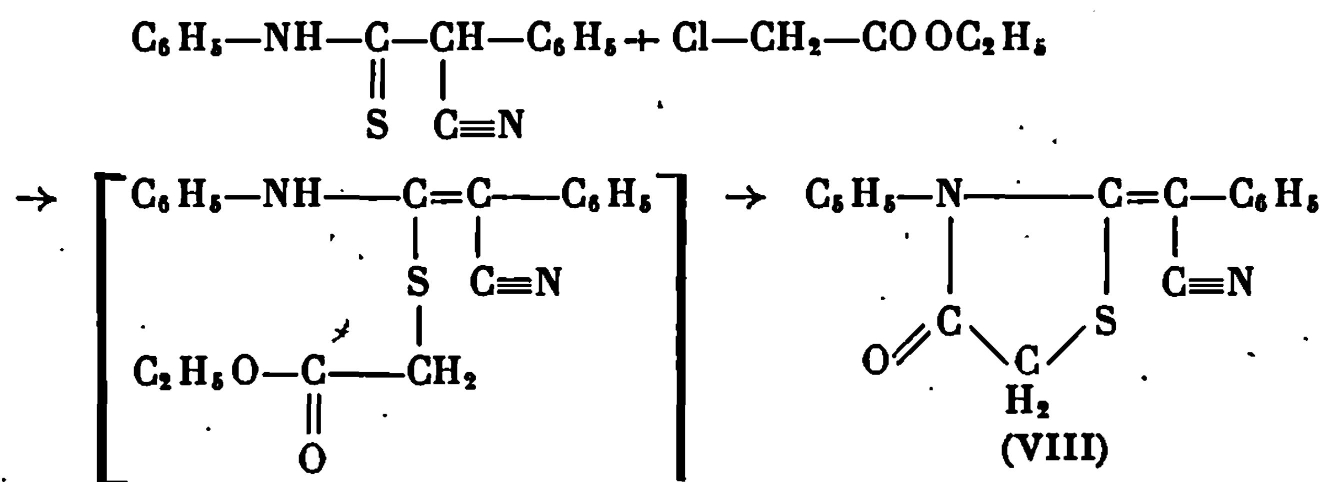
(V, R = C_4H_9), liquide instable, $É_{0,2}$ 169-172°, spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 222 nm (ε = 13 940) ; λ_{max} 250 nm (ε = 8 610), λ_{max} 315 nm (ε = 13 120) ; spectre infrarouge (couche mince) : NH, 3 300 cm^{-1} ; — C≡N, 2185 cm^{-1} (V, R = cyclohexyle), F 68° (déc.), spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 225 nm (ε = 8 975), λ_{max} 254 nm (ε = 7 800), λ_{max} 321 nm (ε = 11 970) ; spectre infrarouge (KBr) : NH, 3 280 cm^{-1} ; C≡N, 2190 cm^{-1}.

L'alkylation d'un phénylthiocyanacétamide C-substitué doit conduire obligatoirement à un dérivé S-alkylé possédant une structure du type (II). Ainsi l'éthylation par le sulfate d'éthyle du phényl-2 cyano-2 butyrylthioanilide (VI) conduit au composé S-éthylé (VII) :



Le composé (VII) est un liquide instable, $É_{0,07}$ 155-163°, difficile à purifier et pour lequel il n'a pu être obtenu une analyse entièrement satisfaisante. Cependant, l'examen de son spectre infrarouge (couche mince) montre que la bande NH du thiamide (VI) a disparu ; la bande nitrile, par ailleurs, n'a pas subi de déplacement : C≡N, 2 240 cm^{-1} ; C=N—, 1630 cm^{-1}.

La structure styrénique des dérivés S-alkylés (III) et (V) laisse prévoir une voie d'accès à des thiazolinones par réaction du monochloracétate d'éthyle sur les thioamides (I) et (IV). Effectivement, l'action de ce réactif sur le phénylthiocyanacétanilide (I, Ar = C_6H_5), dans le benzène, en présence de triéthylamine, permet d'isoler un composé dont l'analyse élémentaire et le spectre infrarouge paraissent en faveur de la structure (VIII), F 220° (déc.) ; spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 235 nm (ε = 13 650), λ_{max} 290 nm (ε = 16 180) ; spectre infrarouge (KBr) : —C≡N, 2190 cm^{-1} ; C=O, 1730 cm^{-1}. Analyse : $C_{17}H_{12}N_2OS$, calculé %, C 69,85 ; H 4,14 ; N 9,59 ; S 10,96 ; trouvé %, C 69,70 ; H 4,15 ; N 9,42 ; S 10,86.



Barnikow et coll. ont isolé un composé analogue par réaction du monochloracétate de méthyle sur l'α-phénylsulfonyl-thiocyanacétanilide [1].

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) G. Barnikow, K. Kruger et G. Hilgetag, *J. prakt. Chem.*, 35, 1937, p. 302.

(2) G. Barnikow et H. Kunzek, *Liebigs Ann. Chem.*, 700, 1966, p. 36.

(3) M. Pesson, S. Geiger et Y. Person, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1555.

(4) Les températures indiquées correspondent à des points de fusion instantanés pris au bloc Kofler. Tous les composés décrits ont donné des résultats analytiques satisfaisants.

(*Laboratoire Roger Bellon,*
159, *avenue du Roule, Neuilly-sur-Seine, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la présence de carbures terpéniques dans une fraction légère d'essence de Rose du Maroc.* Note (*) de MM. **Louis Peyron**, **Georges Igolen** et **Bruno Champy**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

1. Origine de l'essence. — Des quantités importantes d'essence de Rose sont fabriquées depuis quelques années dans le Sud marocain. Cette huile essentielle est préparée par hydrodistillation classique à partir des roses qui sont abondamment cultivées dans les hautes vallées du Dadès et du M'Goun et qui sont très certainement des variétés issues de *Rosa Portlandica* (*Rosa damascena* × *Rosa gallica*), comme l'ont montré de récentes études.

L'huile essentielle est obtenue avec un rendement moyen de 0,25 ‰. Ce rendement peut évoluer fortement suivant les conditions climatologiques du jour de la cueillette des roses.

Nous avons été amenés à examiner les fractions de tête de l'essence, qui depuis longtemps nous semblaient posséder une odeur inhabituelle.

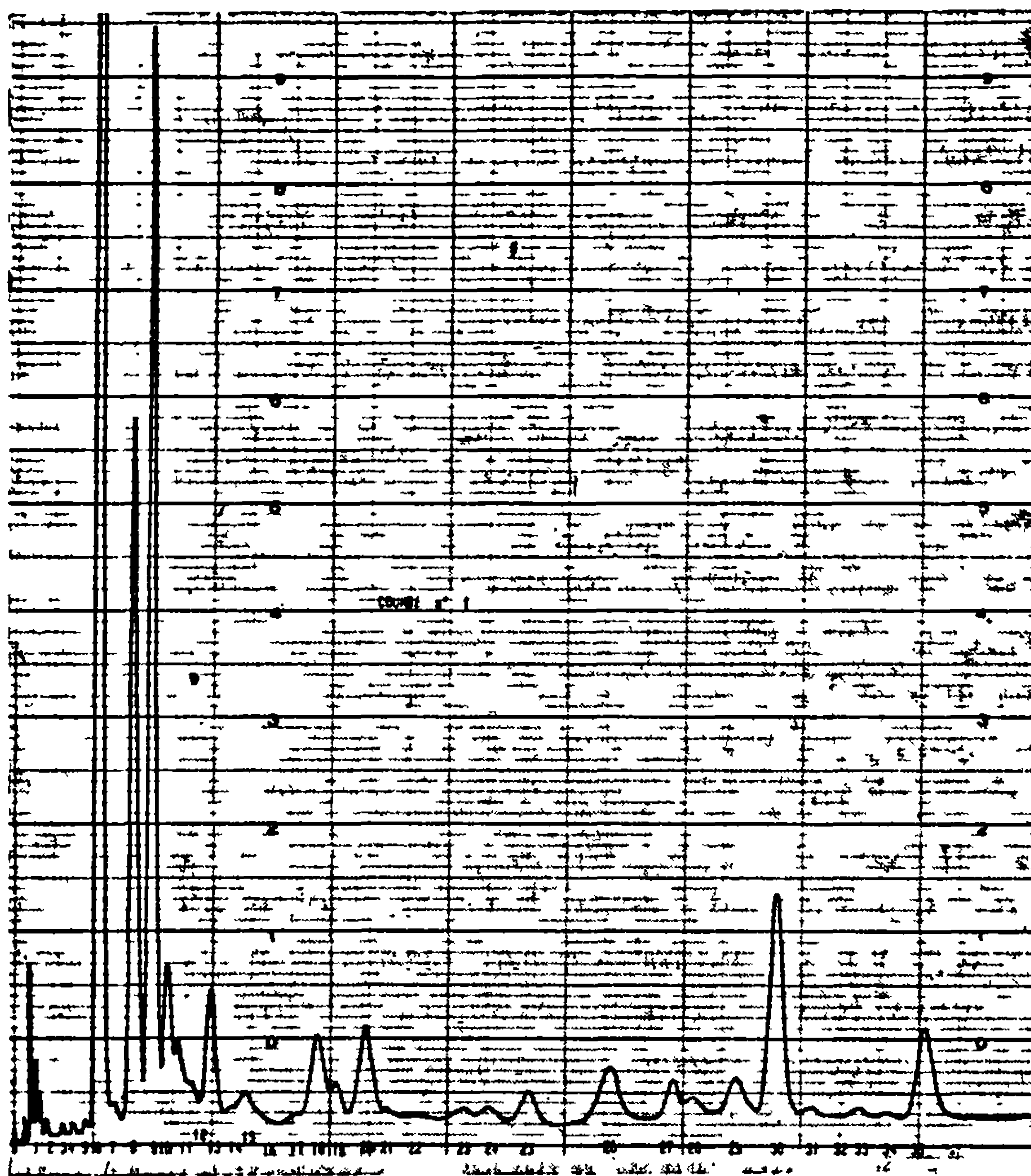
2. Les carbures terpéniques dans les essences de Rose. — La littérature ne mentionne guère, jusqu'à présent, que le myrcène comme carbure terpénique présent dans une essence de Rose [1]. La fraction légère étudiée par chromatographie en phase vapeur nous a révélé un certain nombre de carbures que nous avons identifiés par les moyens instrumentaux classiques. Ce sont :

Nos 6	α-pinène	30	% de la fraction d'essence
7	Camphène	0,7	»
8	β-pinène	11	»
9	Myrcène	15	»
10	α-terpinène	1,6	»
11	Limonène	1,8	»
12	β-ocimène *cis*	0,8	»
13	β-ocimène *trans*	2,6	»
15	Cymène	0,7	»
		64,2	% par rapport à l'essence

Signalons à titre documentaire que les pics nos 20, 25, 30 représentent respectivement le nonanal, le linalol, le citronellol.

Ces carbures pourraient à notre avis provenir de certaines parties de la fleur autres que les pétales. Un autre travail rapportera les recherches effectuées en vue de vérifier cette hypothèse, en notant la remarque de Vinogradova et Kalugin [2] concernant l'essence obtenue à partir des calices de roses, qui ne posséderaient pas l'odeur caractéristique des roses, mais plutôt celle de terpènes.

3. Étude expérimentale (séparation et identification des carbures terpéniques). — Cette essence possède un indice de réfraction n_D^{20} 1,4685.



1° *Chromatographie en phase vapeur de l'essence :*

« FM 720 »; Catharomètre; WX;

Colonne : Carbowax 20 M 10 % Chromosorb W 80-100 DMCS (cette phase est la meilleure parmi plusieurs que nous ayons expérimentées);

Longueur, 2 m; diamètre, 6,3 mm;

Hydrogène, 60 ml/mn;

T° injection-détection, 240°C;

Programmation, 80-200°, 4° min;

Courant de pont : 150 mA;

Sensibilité ×2;

1 µl;

Courbe n° 1.

2° *Chromatographie sur colonne de silice :*

Passage de 1 g d'essence sur 10 g de « Kieselgel Merck » 0,08 mm imprégné de pentane;

Élution avec 100 ml de pentane, puis concentration sous pression ordinaire de l'éluat avec colonne « Multiknit » de 150 mm.

Ensuite chromatographie vapeur, comme précédemment.

3° *Chromatographie vapeur préparative :*
Colonne : Carbowax 20 M 10 % Chromosorb W;
Longueur, 2,70 m; diamètre, 12 mm;
Hydrogène. 130° isotherme. 250 μl;
On isole ainsi parfaitement, après deux passages, l'α-pinène (n° 6), puis le β-pinène (n° 8), le myrcène (n° 9) et le trans-β-ocimène (n° 13), chromatographiquement purs :

Les spectres infrarouges sont identiques à ceux des corps de référence.

4° *Identification par addition de carbures témoins dans une chromatographie vapeur analytique.* — Les conditions utilisées en [1], nous ont permis d'identifier par addition de témoins purs :

— le camphène (n° 7);
— l'α-terpinène (n° 10);
— le limonème (n° 11);
— le *cis*-β-ocimène (n° 12);
— le cymène (n° 15)

qui n'existent qu'en faibles quantités.

En conclusion, l'étude de cette fraction légère d'essence de Rose du Maroc, nous a permis d'identifier un certain nombre de carbures terpéniques non encore décrits dans les essences de Rose, à l'exception de l'un d'entre eux, le myrcène (Rose bulgare).

Un travail parallèle avec des essences de Rose de différentes origines éclaircit par ailleurs la provenance de ces carbures.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

[1] K. Nishimura, T. Sakai, M. Ogawa et Y. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, n° 10, 1964, p. 1407.

[2] I. V. Vinogradova et P. I. Kalugin, *Traitement des matières premières des huiles essentielles*, V.I.E.M.P., 1939.

(*A. Chiris-UOP Fragrance,*
7, avenue Semard, Grasse, Alpes-Maritimes
et *Société Florale de l'Atlas, Casablanca, Maroc.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition du diphénylcétène sur quelques hydrures organogermaniques.* Note (*) de MM. **Pierre Rivière** et **Jacques Satgé**, présentée par M. Henri Normant.

L'orientation des réactions de condensation d'hydrures organogermaniques sur le diphénylcétène est étroitement liée à la polarité de la liaison Ge—H de ces hydrures et aux effets stériques. Le triéthylgermane à polarité $\overset{\delta+}{\mathrm{Ge}}—\overset{\delta-}{\mathrm{H}}$ et le triphénylgermane, principalement pour des raisons d'encombrement stérique, s'additionnent sur le groupement carbonyle du diphényleétène avec formation de vinyloxygermanes.

Le phényldichlorogermane à polarité $\overset{\delta-}{\mathrm{Ge}}—\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$ s'additionne aussi sur le carbonyle mais le groupement germanié se fixe sur le carbone central positif du diphényleétène avec formation d'un énol qui se transpose en α-germyleétone.

Le trichlorogermane à polarité $\overset{\delta-}{\mathrm{Ge}}—\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$ plus accusée donne directement l'α-germylcétone par addition classique sur les cétènes des dérivés à hydrogène mobile.

Nous avons déjà signalé l'évolution de la polarité de la liaison Ge—H dans les hydrures organogermaniques en fonction de la nature des substituants sur l'atome de germanium [(1) à (5)]. L'accumulation des effets donneurs des groupes éthyles dans le triéthylgermane Et_3GeH induit une polarité $\overset{\delta+}{\mathrm{Ge}}—\overset{\delta-}{\mathrm{H}}$ dans cet hydrure. Les effets attracteurs des chlores dans le phényldichlorogermane $PhCl_2GeH$ et le trichlorogermane Cl_3GeH, induisent une polarité $\overset{\delta-}{\mathrm{Ge}}—\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$ dans ces derniers dérivés. Cette polarité ainsi que les effets stériques semblent être les facteurs déterminants dans l'orientation des réactions d'addition d'hydrures organogermaniques tels que Et_3GeH, Ph_3GeH, $PhCl_2GeH$ et Cl_3GeH sur le diphénylcétène.

Le triéthylgermane confronté avec le diphényleétène conduit par une réaction exothermique au vinyloxygermane correspondant. L'addition respecte les polarités de la liaison Ge—H du triéthylgermane et du diphényleétène; le groupement $Et_3Ge—$ légèrement positif se fixant sur l'oxygène du groupement carbonyle.



$$Et_3Ge—H + Ph_2C=C=O \rightarrow Et_3GeOCH=CPh_2 \quad \text{(Rdt 80 \%)}$$

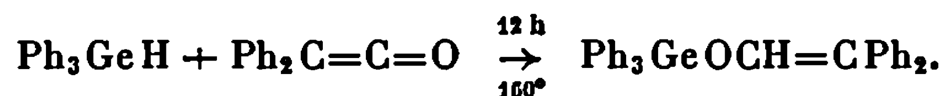
Constantes physiques : $\acute{E}_{0,09}$ 139°; n_D^{20} 1,5740; d_4^{20} 1,1411.

Les spectres infrarouges et R. M. N. sont en accord avec cette structure.

Infrarouge : ν(C=C) : 1600 cm^{-1}; ν(Ge—O—C) : 1020 cm^{-1}; absence de ν(C=O) de la forme aldéhyde possible $Et_3Ge—CPh_2CHO$.

R. M. N. : Signal du proton éthylénique $—\underset{\underline{H}}{\underset{|}{C}}=CPh_2$ à $\delta = 6,75.10^{-6}$ (singulet).

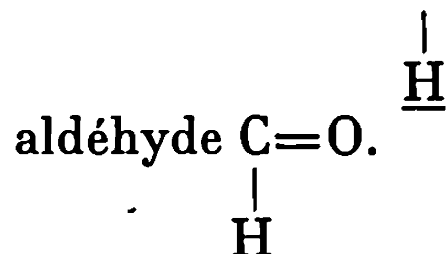
Le triphénylgermane s'additionne sous effet thermique, sur le groupement carbonyle du diphényleétène en conduisant également à l'énoxygermanié,



Constantes physiques : $É_{10^{-1}}$ 240-245°; n_D^{20} 1,6410.

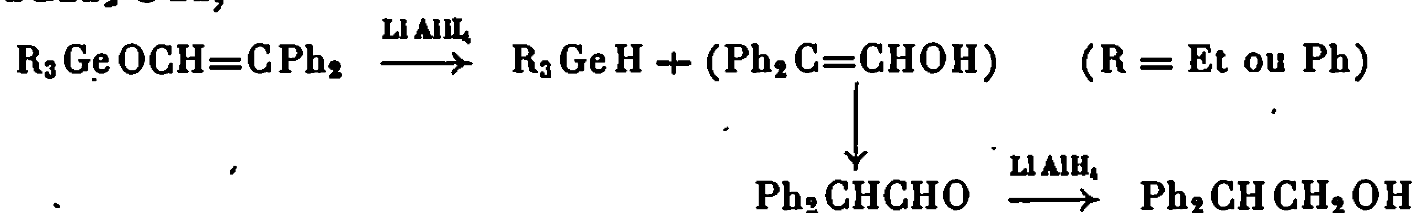
Infrarouge : ν(C=C) ; 1600 cm^{-1}; ν(Ge—O—C) : 1025 cm^{-1}.

R. M. N. : δ—C=CPh_2 à 6,85.10^{-6}, absence totale de signaux de protons aldéhyde C=O.



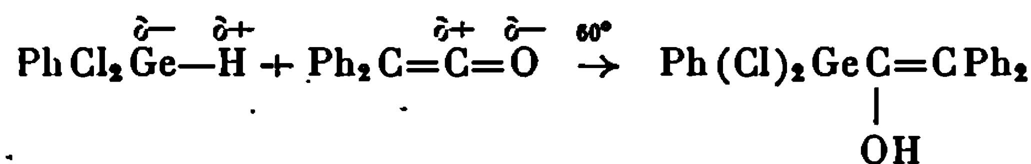
L'addition du triphénylgermane, identique à celle du triéthylgermane, semble s'expliquer, dans ce cas, par l'encombrement autour de la double liaison carbone-carbone et le volume du groupe germanié Ph_3Ge— qui rendent l'addition sur cette double liaison stériquement impossible.

Une preuve chimique de structure de ces dérivés est leur réduction par $LiAlH_4$ qui, par clivage de leur liaison Ge—O, régénère l'hydrure de départ et conduit à un mélange d'aldéhyde Ph_2CHCHO et d'alcool Ph_2CHCH_2OH;



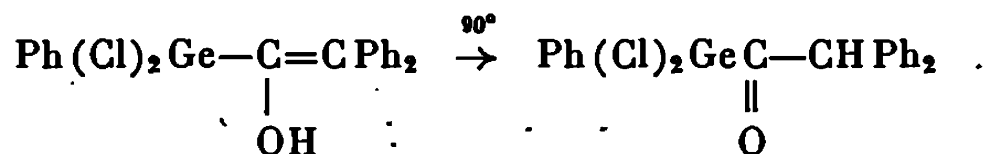
Dans le cas du phényldichlorogermane $PhCl_2GeH$ et du trichlorogermane Cl_3GeH, la polarité de la liaison Ge—H oriente la fixation du groupe germanié sur le carbone central positif du diphényleétène.

Le phényldichlorogermane s'additionne sous simple effet thermique sur le groupement carbonyle du diphényleétène avec formation de l'énolgermanié.



Infrarouge : ν(OH) : 3 500 cm^{-1}; ν(C=C) : 1720 cm^{-1}.

Cette forme énolique stable à la température ordinaire se transpose lentement en forme cétonique sous effet thermique,



On note en infrarouge la disparition progressive des bandes ν(OH) et ν(C=C) et apparition de la bande ν(C=O) à 1690 cm^{-1}.

R. M. N. : δC-H— à 5,70.10^{-6}.

Cette α-germyleétone est instable thermiquement et se décompose dès 130°, elle n'a pu être isolée par distillation fractionnée.

La réduction par $LiAlH_4$ conduit à l'alcool secondaire α-germanié à groupement $Ge{-}H_2$, $\underset{(1)}{Ph(H)_2Ge}\underset{(2)}{CHOH}{-}\underset{(3)}{CHPh_2}$, dont les caractéristiques physicochimiques sont les suivantes :

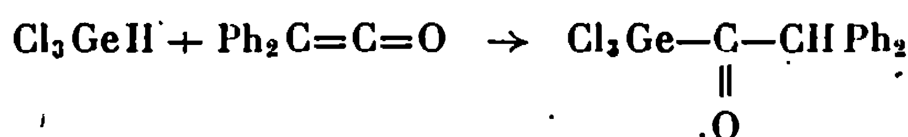
Infrarouge : $\nu(OH)$: 3 400 cm^{-1} ; $\nu(Ge{-}H_2)$: 2 050 cm^{-1}.

R. M. N. : proton (1) : δ : $4{,}35.10^{-6}$ (doublet); $J_{H,Ge-CH} = 1{,}5$ c/s;

proton (2) : δ : $4{,}60.10^{-6}$ (sextuplet); $J_{HC-CH} = 10$ c/s; $J_{H,GeCH} = 1{,}5$ c/s;

proton (3) : δ : $4{,}03.10^{-6}$ (doublet); $J_{HC-CH} = 10$ c/s.

Le trichlorogermane à polarité $\overset{\delta-}{Ge}{-}\overset{\delta+}{H}$ plus accusée donne, dès — 20°, l'addition classique des dérivés à hydrogène mobile sur les cétènes en conduisant directement à l'α-germylcétone,

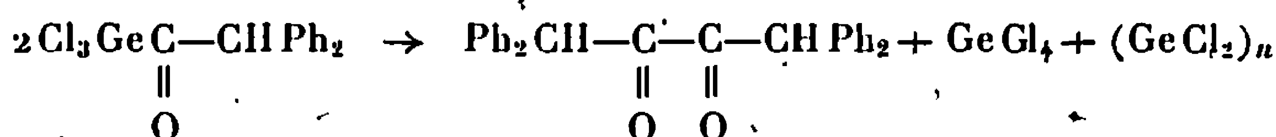


Nous n'avons pas décelé, dans ce cas, de forme énolique intermédiaire.

Infrarouge : Disparition rapide des bandes $\nu(Ge{-}H)$: 2154 cm^{-1} et $\nu(C{=}C{=}O)$: 2100 cm^{-1} et apparition d'une bande intense $\nu(C{=}O)$: 1710 cm^{-1}.

R. M. M. : δ-C<u>H</u>— $= 5{,}60.10^{-6}$ (singulet).

Cette α-germylcétone est instable. Elle se décompose lentement à la température ordinaire avec formation de tétraphényl-1.1.4.4. butanedione-2.3 (F 133°),



La réduction de cette α-germylcétone par $LiAlH_4$ conduit à l'alcool secondaire attendu $\underset{(1)}{H_3Ge}{-}\underset{(2)}{CHOH}{-}\underset{(3)}{CHPh_2}$.

Infrarouge : $\nu(GeH_3)$: 2 060 cm^{-1} ; $\nu(OH)$: 3 400 cm^{-1}.

R. M. N. : proton 1 : $\delta = 3{,}50.10^{-6}$ (doublet); $J_{H_3Ge-C-H} = 2$ c/s;

proton 2 : $\delta = 4{,}54.10^{-6}$ (octet); $J_{HC-CH} = 10$ c/s; $J_{H_3-Ge-C-H} = 2$ c/s;

proton 3 : $\delta = 3{,}90.10^{-6}$ (doublet); $J_{HC-C-H} = 10$ c/s.

Les alcools α-germaniés isolés par réduction des α-germylcétones sont peu stables. Leur décomposition thermique est notée vers 120-140°.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) M. Massol, J. Satgé et M. Lesbre, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1806.
(2) J.-F. Labarre, M. Massol et J. Satgé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 736.
(3) M. Massol, *Thèse*, Toulouse, 1967.
(4) J. Satgé, P. Rivière et M. Lesbre, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 494.
(5) P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4039.

(*Laboratoire des Organométalliques, E. R. A. des organogermanes, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

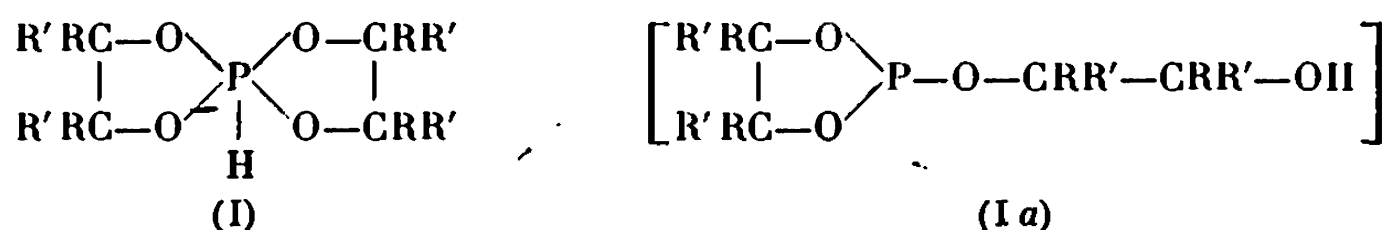
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle famille de spirophosphoranes.*

Note (*) de M. **Ramon Burgada** et Mlle **Hélène Germa**, présentée par M. Henri Normant.

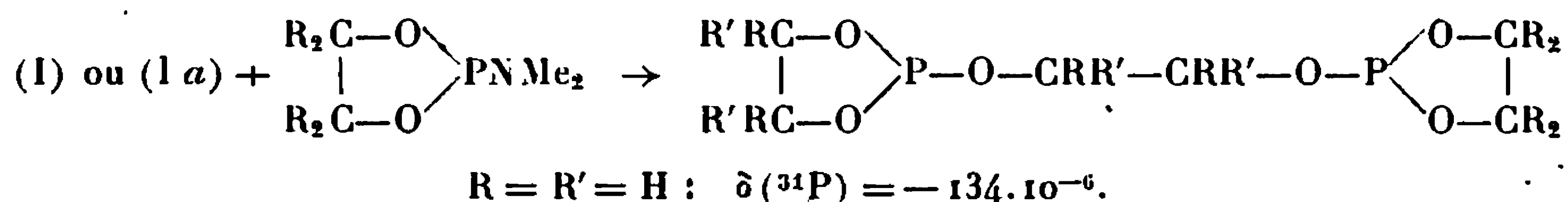
Une nouvelle famille de composés contenant une liaison phosphore-carbone extracyclique, obtenus par condensation des spirophosphoranes à liaison P—H avec les aldéhydes.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique des réactions des spirophosphoranes, notamment de celles qui ont lieu avec conservation de l'hybridation sp_3d de l'atome de phosphore.

Nous avons montré récemment [1] qu'un certain nombre de « phosphites de glycol » [formule (I *a*)], présumés tels en fonction de certaines de leurs réactions chimiques, existaient, en réalité, sous la forme spirophosphoranes à liaison P—H (I) :



En effet, les réactions chimiques en question sont produites par les réactifs d'attaque de l'oxhydrile, et le composé obtenu renferme un atome de phosphore tricoordonné [[2], [3]].



Donc, sans rejeter la possibilité de l'attaque directe de la structure (I), il semble plus vraisemblable d'envisager, au moins à un stade intermédiaire de la réaction, l'attaque de la structure (I *a*).

Pour compléter nos informations dans ce domaine, il nous a paru intéressant de rechercher une réaction spécifique de la structure (I) dans laquelle le phosphore conserve son hybridation sp_3d : nous avons pu obtenir une transformation de ce genre dans la condensation de (I) avec les aldéhydes

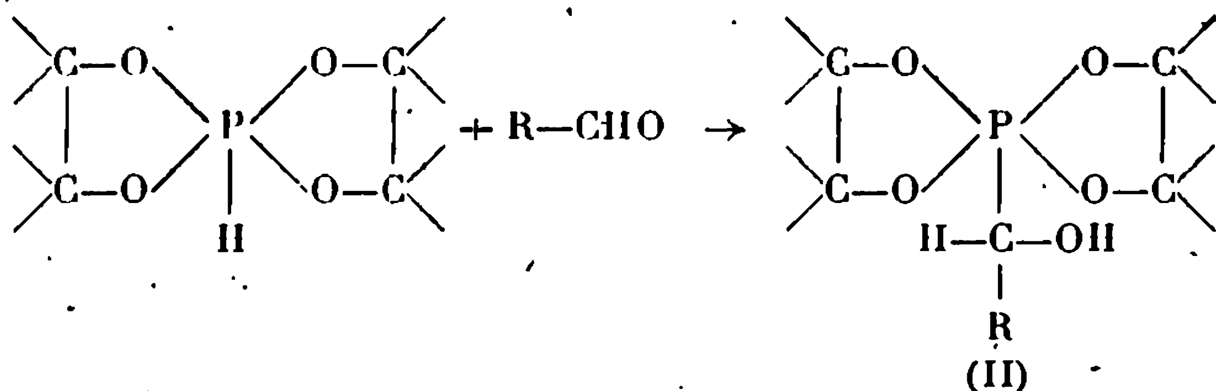


TABLEAU A.

	F (°C).	$\delta(^{31}P)$ (10^{-6}).	$\delta(^{1}H)$ (10^{-6}).	J_{H-C-P} (c/s).	$\nu(OH)$ (cm^{-1}).
(II₁)	109	+18 ($CHCl_3$) (CH_3COCH_3)	–	–	3 480 ($CHCl_3$)
(II₂)	105	+18 ($CHCl_3$)	5,07	15	3 460 ($CHCl_3$)
(II₃)	130	+20 (C_6H_6)	5,19 5,11 5,46	14 14 13	3 450 (KBr)

Analyse.

		C.	N.	Cl.	P.
(II₁)	Calculé %.........	24,04	3,33	35,55	10,35
	Trouvé %........	24,07	3,37	35,42	10,43
(II₂)	Calculé %.........	51,17	5,86	–	11,99
	Trouvé %........	50,01	6,33	–	11,39
(II₃)	Calculé %.........	62,28	7,43	–	8,45
	Trouvé %........	61,42	7,52	–	8,34

($II_{1,2,3}$) ont été préparés par réaction du chloral et du benzaldéhyde sur les spirophosphoranes à liaison P—H correspondants (I_1) [$\delta(^{31}P)$ + 26,7.10^{-6} en surfusion, + 35,4.10^{-6} dans $CDCl_3$ (*)] et (I_2) [$\delta(^{31}P)$ + 32.10^{-6} dans $CDCl_3$ (**)].

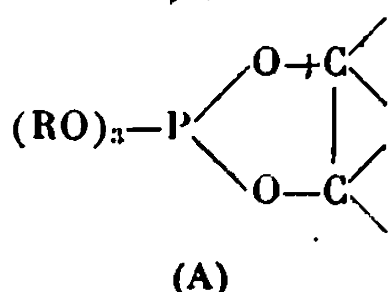
(*) M. NAGABHUSHANAM, Communication personnelle.

(**) I_2 obtenu par réaction de $P(NMe_2)_3$ sur le *cis*-cyclohexanediol-1.2 sera décrit dans un autre travail.

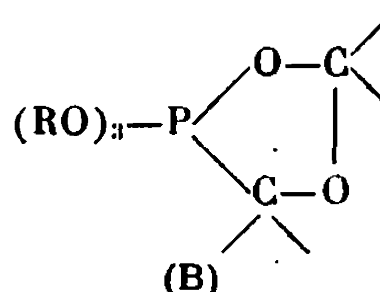
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau A. La réaction peut être suivie en infrarouge par la disparition des bandes de vibration de valence P—H (2 380-2 420 cm^{-1}) et C=O, alors qu'on observe l'apparition d'une bande de vibration O—H associée vers 3 450-3 500 cm^{-1}.

En résonance magnétique nucléaire de ^{31}P, les déplacements chimiques des composés (II) sont tous positifs par rapport à l'acide phosphorique à 85 % (18 à 20.10^{-6}) et ne varient pratiquement pas lorsqu'on change

le solvant et la concentration. Remarquons au passage que le remplacement d'un proton par un atome de carbone provoque un déplacement du signal vers les champs faibles de l'ordre de 12.10^{-6} pour les spirophosphoranes considérés. Ceci nous paraît être un phénomène analogue à celui qui est observé par Ramirez et coll. ([4]) : le déplacement chimique s'abaisse de 20.10^{-6} lorsqu'on passe des pentaoxyphosphoranes (A) (5 liaisons P—O) aux tétraoxyalkylphosphoranes (B) (4 liaisons P—O, 1 liaison P—C)



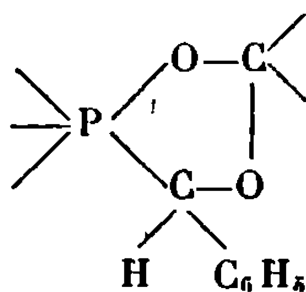
(A)



(B)

En résonance magnétique du proton (100 MHz), en plus du massif des 5 protons du noyau phényle, le spectre de (II_2) présente un massif complexe entre 3,15 et $4,2.10^{-6}$, par rapport au T. M. S. Il correspond à 9 protons et est attribué aux 8 protons des cycles et au proton de l'oxhydrile. Le spectre du phosphorane de départ (I_1) présente aussi un massif complexe entre 2,9 et $4,6.10^{-6}$.

Le spectre de (II_2) présente enfin un doublet, correspondant à 1 proton (couplage : 15 c/s), qui semble dû au proton porté par l'atome de carbone directement lié au phosphore et couplé avec celui-ci. Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, de valeur du couplage J_{H-C-P} dans un édifice analogue à celui que nous étudions. Signalons seulement que Ramirez et coll. ([5]) indiquent un couplage J_{H-C-P} de 14 c/s dans un composé du type



cette valeur étant susceptible de varier dans une large mesure en fonction des substituants et des isomères structuraux.

Dans les deux composés (I_2) et (II_3) les restes cyclohexaniques peuvent occuper deux positions différentes par rapport au substituant extra-cyclique; il y a donc en plus des isomères optiques dus à l'asymétrie du phosphore, des isomères structuraux au nombre de trois et nous sommes en présence d'un mélange de trois spirophosphoranes racémiques diastéréo-isomères ([6]).

L'existence de ces trois isomères structuraux semble confirmée, en résonance magnétique du proton (100 MHz), par la présence de trois doublets bien séparés pour le proton lié au phosphore de (I_2) et de trois doublets

pour le proton lié au carbone extracyclique de (II_3). Les constantes de couplage J_{H-C-P} de (II_3) sont du même ordre de grandeur que celle obtenue pour (II_2).

L'étude stéréochimique des spirophosphoranes semble donc possible grâce à l'étude du couplage H—C—P comme elle l'est déjà grâce à l'étude du couplage P—H ([6]).

(*) Séance du 8 juillet 1968.

([1]) R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 356.

([2]) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347.

([3]) L. V. Nesterov, R. A. Sabirova, M. E. Krepisheva et R. I. Mutalapova, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 148, 1963, p. 1085.

([4]) F. Ramirez, *Pure Appl. Chim.*, 9, 1964, p. 337.

([5]) F. Ramirez, J. F. Pilot, O. P. Madan et C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1275.

([6]) R. Burgada, M. Bon et F. Mathis, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1499; M. Sanchez, J. F. Brazier, D. Houalla et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3930.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
Nouvelle Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cinétiques de benzoylation des complexes π aromatiques-2* $SbCl_3$. Note (*) de MM. **Robert Corriu**, **Maurice Guérin** et **René Thomassin**, transmise par M. Henri Normant.

Dans un travail précédent [(1), (2), (3)], nous avons montré que les complexes π aromatiques-acides de Lewis étaient susceptibles de subir la réaction de substitution électrophile. Nous avions étudié en particulier les réactions d'acylation des complexes ArH-2 $SbCl_3$ [ArH = C_6H_5Cl, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, o-$C_6H_4(CH_3)_2$ et p-$C_6H_4(CH_3)_2$]. De manière à comparer les réactions effectuées sur les aromatiques libres et sur les complexes, nous avons déterminé les équations de vitesse des réactions de benzoylation de différents aromatiques, dans différents solvants (1). Pour une variation assez faible (du simple au double) de la concentration en catalyseur $AlCl_3$, nous avons trouvé une équation de vitesse d'ordre 1 en aromatique (ou en complexe) et d'ordre 1 en complexe acylant [(1), (2)] :

$$\text{(I)} \qquad v = k_2\,(\text{ArH-2}\,SbCl_3)\,(\text{RCOX-}AlCl_3)$$

Cependant, dans un travail plus récent (4) sur la benzoylation des composés aromatiques en solvant dichloroéthane, nous avons montré que l'équation de vitesse comportait en fait deux composantes :

$$\text{(II)} \qquad v = k_2\,(\text{ArH})\,(\text{RCOX-}AlCl_3) + k_3\,(\text{ArH})\,(\text{RCOX-}AlCl_3)^2$$

Il nous a donc paru intéressant de reprendre le travail précédent de manière à voir si l'équation (II) était aussi valable pour l'acylation des complexes ArH-2 $SbCl_3$.

Nous avons repris les cinétiques de benzoylation des complexes C_6H_6-2 $SbCl_3$ à 40°C, $C_6H_5CH_3$-2 $SbCl_3$ à 13,5°C, o-$C_6H_4(CH_3)_2$-2 $SbCl_3$ à 0°C et p-$C_6H_4(CH_3)_2$-2 $SbCl_3$ à 0°C dans le solvant dichloroéthane.

Le tableau I représente les résultats obtenus.

Dans chaque cas, comme dans l'étude précédente (4), nous avons porté graphiquement la constante de vitesse initiale d'ordre 2 (k^0 exp. II) en fonction de la concentration initiale en complexe (Φ COCl-$AlCl_3$). Nous avons ainsi défini les deux constantes de vitesse k_2 (ordonnée à l'origine) et k_3 (pente), constantes représentées dans le tableau II. A titre de vérification nous retrouvons les mêmes constantes (k_2 et k_3) en portant la constante de vitesse initiale d'ordre 3 (k^0 exp. III) en fonction de 1/(ΦCOCl-$AlCl_3$).

L'ensemble de nos résultats montre que l'acylation s'effectue sur les complexes ArH-2 $SbCl_3$ par les deux processus réactionnels qui sont responsables des deux composantes observées.

TABLEAU I.

	$C_6H_5COCl-AlCl_3$ (M.l⁻¹).	ArH (M.l⁻¹).	$SbCl_3$ (M.l⁻¹).	k^0 exp. II (l.M⁻¹.s⁻¹).	k^0 exp. III (l².M⁻²s⁻¹).
Benzène	0,122	0,327	0,654	$5,65.10^{-5}$	—
	0,278	0,304	0,608	6,46 »	—
	0,415	0,334	0,670	7,27 »	—
	0,510	0,310	0,620	7,85 »	—
Toluène	0,137	0,291	0,582	$6,50.10^{-4}$	$4,70.10^{-3}$
	0,266	0,273	0,546	7,66 »	3,07 »
	0,497	0,256	0,512	9,90 »	2,06 »
	0,684	0,265	0,530	11,70 »	1,78 »
o-xylène	0,123	0,309	0,618	$3,17.10^{-3}$	$2,23.10^{-2}$
	0,298	0,298	0,596	4,00 »	1,43 »
	0,426	0,304	0,608	4,70 »	1,18 »
	0,521	0,307	0,614	5,33 »	1,07 »
p-xylène	0,121	0,305	0,610	$4,33.10^{-4}$	$3,27.10^{-3}$
	0,286	0,286	0,572	5,00 »	1,98 »
	0,355	0,303	0,606	6,41 »	1,83 »
	0,510	0,300	0,600	7,93 »	1,57 »
	0,638	0,277	0,554	9,08 »	1,44 »

TABLEAU II.

		ArH-2 $SbCl_3$.	ArH.	t(°C).
Benzène.	k_2 (l.M⁻¹.s⁻¹)	$4,84.10^{-5}$	$2,50.10^{-5}$	40
	k_3 (l².M⁻².s⁻¹)	$5,84.10^{-5}$	$3,30.10^{-5}$	40
Toluène.	k_2 (l.M⁻¹.s⁻¹)	$5,00.10^{-4}$	$2,66.10^{-4}$	13,5
	k_3 (l².M⁻².s⁻¹)	$1,00.10^{-3}$	$0,78.10^{-3}$	13,5
o-xylène.	k_2 (l.M⁻¹.s⁻¹)	$2,33.10^{-3}$	$1,85.10^{-3}$	0
	k_3 (l².M⁻².s⁻¹)	$0,57.10^{-2}$	$0,45.10^{-2}$	0
p-xylène.	k_2 (l.M⁻¹.s⁻¹)	$2,75.10^{-4}$	$2,25.10^{-4}$	0
	k_3 (l².M⁻².s⁻¹)	$1,00.10^{-3}$	$0,70.10^{-3}$	0

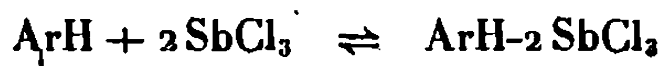
Nous avons ensuite étudié les vitesses de benzoylation des complexes ArH-2 $SbCl_3$ à 0°C [ArH = $C_6H_5CH_3$ et p-$C_6H_4(CH_3)_2$] dans le solvant C_6H_5COCl. En effet, dans ce solvant, il a été possible de montrer (5), que l'équation (I) reste valable dans un grand domaine de concentration en $AlCl_3$. Le tableau III représente les résultats obtenus pour une concentration fixe en complexe (ArH-2 $SbCl_3$), comparés aux résultats k_2^0 obtenus sur les aromatiques non complexés.

TABLEAU III.

	$AlCl_3$ (M.l⁻¹).	ArH (M.l⁻¹).	$SbCl_3$ (M.l⁻¹).	k_2 (l.M⁻¹.s⁻¹).	k_2^0 (l.M⁻¹.s⁻¹).
Toluène	0,108	0,414	0,828	$13,66.10^{-4}$	$7,16.10^{-4}$
	0,448	0,448	0,896	$13,66.10^{-4}$	
	0,799	0,420	0,840	14,00 »	
p-xylène	0,107	0,525	1,050	$11,50.10^{-4}$	$8,10.10^{-4}$
	0,221	0,546	1,092	11,66 »	
	0,791	0,546	1,092	11,50 »	

Nous retrouvons donc les résultats précédemment obtenus. La réaction d'acylation s'effectue effectivement sur les complexes aromatiques 2-$SbCl_3$ par des processus identiques à ceux des réactions d'acylation des aromatiques libres. Nous notons une accélération des réactions due à l'intervention des complexes. Ceci s'explique par la structure π de ces complexes, qui facilite la délocalisation des électrons π des composés aromatiques.

Pour la suite de ce travail nous avons entrepris une étude de l'intervention de l'équilibre



$$ArH + 2\,SbCl_3 \rightleftharpoons ArH\text{-}2\,SbCl_3$$

dans le processus réactionnel. La réaction d'acylation peut en effet s'effectuer concurremment sur l'aromatique libre et sur le complexe.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) R. CORRIU et C. COSTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2562.

(2) R. CORRIU et C. COSTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2568.

(3) R. CORRIU et C. COSTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2574.

(4) R. CORRIU, M. DORE et R. THOMASSIN, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2759.

(5) H. C. BROWN et F. R. JENSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2291.

(*Laboratoire de Chimie organique physique,*
Faculté des Sciences, 40, rue du Recteur Pineau, Poitiers, Vienne.)



NOTES DES MEMBRES OU CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la méthode de l'émanation à l'étude de la décomposition thermique de l'oxyde d'argent.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Lagier**, **Paul Bussière** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

Nous avons joint la méthode de l'émanation aux techniques habituelles d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle pour étudier la décomposition thermique de l'oxyde d'argent entre 20 et 600°C. Le pouvoir émanateur absolu à la température ordinaire a été déterminé, ainsi que l'énergie d'activation de la diffusion du radon entre 220 et 320°C. Les émanogrammes rendent compte des différentes étapes du processus.

La méthode de l'émanation a été employée simultanément à l'analyse thermique différentielle ou à l'analyse thermogravimétrique, suivant des techniques déjà décrites [(1), (2)] pour étudier la décomposition thermique en montée de température d'un échantillon d'oxyde d'argent marqué au ^{228}Th, précurseur radioactif de l'émanation, à raison de 10 μCi par gramme d'oxyde. Nous avons mesuré le pouvoir émanateur absolu par la technique du dépôt actif (3).

Pour éviter la carbonatation, le produit est préparé dans la boîte à gants sous une atmosphère d'azote en versant une solution 1 N de nitrate d'argent, contenant le nitrate de thorium 228, dans une solution 0,15 N de baryte filtrée. L'oxyde est séché dans un dessiccateur, à la température ordinaire, sur potasse et silicagel. Le dosage des impuretés à la grille analytique indique qu'il y a 0,40 % de gaz carbonique et 0,15 % d'eau dans l'oxyde. La surface spécifique du produit, mesurée par la méthode B. E. T. au krypton 85 (4) est de 1,60 m²/g.

Rappelons (5) que le pouvoir émanateur E d'un solide est la somme de deux termes : 1° le pouvoir émanateur de recul E_R; 2° le pouvoir émanateur de diffusion E_D.

Dans le cas d'une particule isolée du solide, sphérique, de rayon grand devant le parcours de recul du radon en son sein, on a

$$E_R = \frac{R}{4}\rho S_s \tag{1}$$

et

$$E_D = \rho S_s \sqrt{\frac{D}{\lambda}}. \tag{2}$$

R étant le parcours de recul du radon dans l'oxyde de densité ρ et de surface spécifique S_s, λ la constante de désintégration du gaz rare radioactif. Puisque D est de la forme $D_0 e^{-Q/RT}$:

$$\text{(3)} \qquad \text{Log}_e E_D = \text{Log}_e \rho S_s \sqrt{\frac{D_0}{\lambda}} - \frac{1}{2}\frac{Q}{RT}.$$

Si la surface ne varie pas avec la température on doit donc vérifier que $\log E_D$ est une fonction linéaire de $1/T$.

Pouvoir émanateur absolu. — Le pouvoir émanateur absolu mesuré à la température ordinaire, E_0, est de 5,7 %. Le pouvoir émanateur théorique de recul, pour un grain unique, calculé par la formule (1) est de

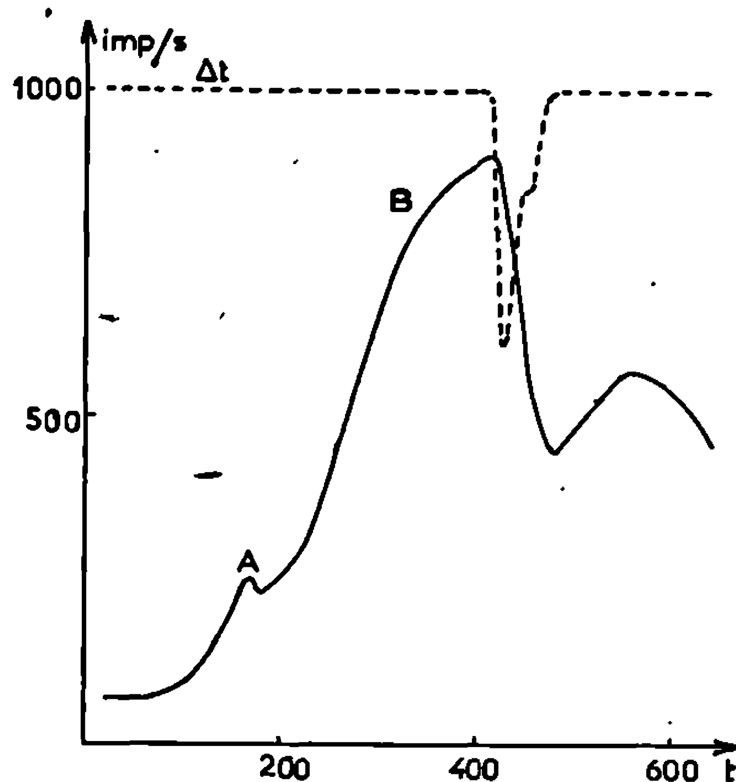


Fig. 1.

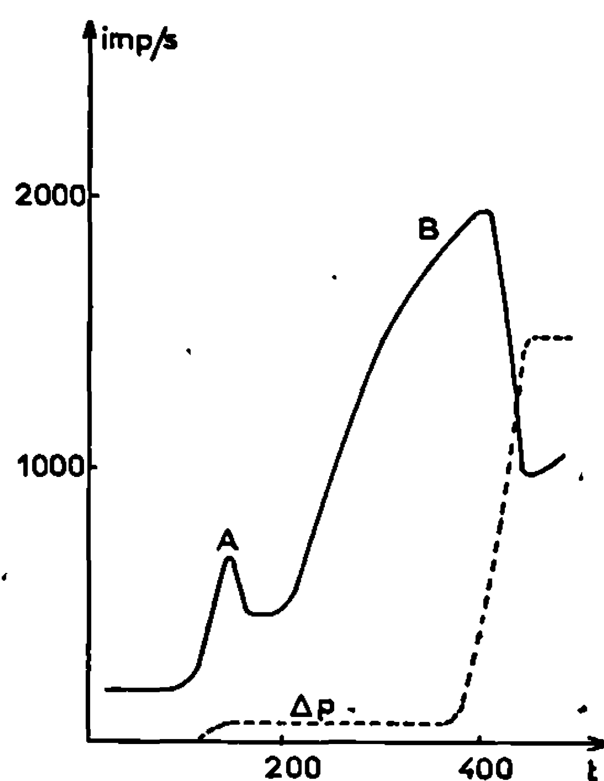


Fig. 2.

10,4 %. Flügge et Zimens ([5]) ont calculé que pour une poudre, le pouvoir émanateur de recul direct ne peut pas dépasser 1 %. Zimens ([6]) explique les valeurs plus élevées en décomposant le pouvoir émanateur dû au recul en deux fractions : celle du recul direct E_{RD}, étudiée précédemment, et celle du recul indirect E_{RI}, due à la diffusion rapide de l'émanation à travers les régions du solide perturbées par le recul. E_{RI} peut ne varier que faiblement avec la température. On pourra donc écrire à toute température :

$$\text{(4)} \qquad E_D = E - E_0$$

en négligeant la part éventuelle, faible, d'un pouvoir émanateur de diffusion dans E_0.

E. G. R. R. et A. T. D. simultanées. — La figure 1 représente les courbes obtenues sous courant d'azote avec une vitesse de chauffe de 5°C/mn. Le petit pic A, voisin de 170°C, peut se réduire dans d'autres essais à même vitesse de chauffe, à un épaulement. A cette température notre

courbe d'A. T. D. ne présente pas de pic. De 200 à 400°C, le pouvoir émanateur augmente régulièrement et le maximum se situe vers 420°C. Il correspond à la décomposition de l'oxyde qui se manifeste en A. T. D. par un pic endothermique suivi d'un épaulement. Puis le pouvoir émanateur diminue rapidement jusque vers 480°C pour croître ensuite jusqu'à 570°C. Les courbes obtenues avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn sont semblables, les maximums étant décalés d'une quinzaine de degrés vers les températures supérieures. Des résultats semblables ont été obtenus en utilisant comme gaz vecteur un mélange d'azote et d'oxygène, à 70 % d'azote. Les sommets des pics A et B correspondent respectivement à 187 et 436°C pour une vitesse de chauffe de 5°C/mn.

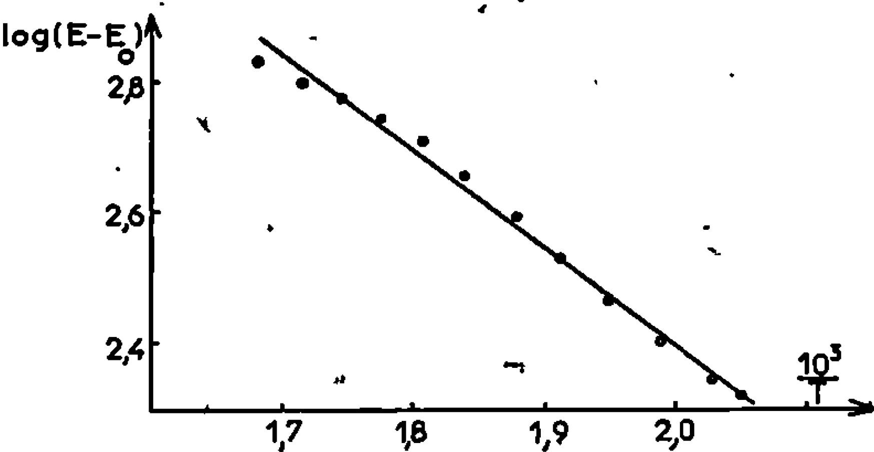


Fig. 3.

On peut penser que le pic A est dû à la décomposition du carbonate, impureté de l'oxyde. De fait, il est exalté pour un produit qu'on a laissé carbonater à l'air pendant douze jours, et accompagné alors d'un pic endothermique en A. T .D. D'autre part, il disparaît si, au préalable, nous faisons subir à un échantillon d'oxyde une montée linéaire de température de 10°C/mn jusqu'à 313°C, puis un chauffage de 4 h à cette température.

E. G. R. R. et A. T. G. simultanées. — En montée linéaire de température de 4,2°C/mn sous balayage d'azote, on observe (*fig.* 2) que le maximum du pic A se situe vers 160°C et qu'il lui correspond une perte de poids de 0,3 à 0,4 % du poids initial. Ceci confirme que l'anomalie A est due à la décomposition du carbonate d'argent. Quand la température croît, le pouvoir émanateur croît, sans que l'on mette en évidence de perte de poids supplémentaire jusqu'à 370°C. Alors la décomposition commence pour se terminer à 445°C.

Détermination de l'énergie d'activation de diffusion du radon entre 220 et 320°C :

Tableau I.

Trempe depuis *t*°C............	150	200	250	300
Surface (m²/g)................	1,38	1,25	1,19	1,14

Le tableau I donne les valeurs de la surface spécifique des produits trempés depuis les températures indiquées. On voit que la surface spécifique varie peu. En utilisant les résultats des émanogrammes, nous avons porté $\log(E - E_0)$ en fonction de $1/T$. On obtient (*fig.* 3) une bonne représentation linéaire dans le domaine de 220 à 320°C, et on déduit la valeur de Q à l'aide de la relation (3). La valeur moyenne de plusieurs déterminations est $15{,}2 \pm 1{,}5$ kcal/mole. Dans ce domaine de températures, le pouvoir émanateur est donc surtout le pouvoir émanateur de diffusion et dès lors on peut donner l'expression du coefficient de diffusion : $D = 2{,}4.10^{-4}\, e^{-15200/RT}$ cm²/s. A cause des hypothèses faites sur la texture du solide pour ce calcul, les valeurs obtenues pour D peuvent manquer de précision. Mais il est significatif de comparer leur ordre de grandeur, 10^{-10} cm²/s, avec les valeurs de D, dans le même domaine de température, déduites des diagrammes de Gregory et Moorbath [7] pour TiO_2, α-Al_2O_3, α-Fe_2O_3 et Cr_2O_3, 10^{-17} cm²/s.

La grande largeur du pic B est due au pouvoir émanateur absolu important dès la température ordinaire et à la faible énergie d'activation de la diffusion du radon dans l'oxyde. Par analogie, on peut penser que dès 200°C une petite quantité d'oxygène peut diffuser à travers le réseau, ce qui est confirmé par le dosage de l'argent métallique formé dans des échantillons chauffés, dont les résultats figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

		Trempe depuis				
	Initial.	153°C.	196°C.	248°C.	302°C.	361°C.
% Ag	0,15	0,40	0,55	0,94	1,10	1,48

La diminution rapide de pouvoir émanateur après le maximum à 420°C est due à la cristallisation de l'argent formé. Le frittage du métal doit rendre compte de la forme de l'émanogramme aux températures plus élevées.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) D. Fouque, P. Fouilloux, P. Bussière, D. Weigel et M. Prettre, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1088.
(2) P. Bussière, B. Claudel, J. P. Renouf, Y. Trambouze et M. Prettre, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 668.
(3) K. E. Zimens, *Z. Phys. Chem.*, A, 191, 1942, p. 1.
(4) G. Beurton, P. Bussière et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1793.
(5) S. Flügge et K. Zimens, *Z. Phys. Chem.*, B, 42, 1939, p. 179.
(6) K. Zimens, *Z. Phys. Chem.*, 192, 1943, p. 1.
(7) J. N. Gregory et S. Moorbath, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 844.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la diffusion des ions sodium et fluor dans les bains de cryolithe.* Note (*) de MM. **Frédéric Lantelme** et **Marius Chemla**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients de diffusion du sodium et du fluor, mesurés à l'aide des radioéléments ^{22}Na et ^{18}F par la méthode du tube capillaire ont respectivement pour valeur 9,50 et 5,88.10^{-5} cm^2/s dans la cryolithe pure à 1050°C. Ces expériences mettent en évidence la facilité de déplacement de l'élément fluor qui contraste avec sa faible mobilité sous l'action du champ électrique. Les résultats montrent que cet élément, outre sa participation à des groupes $AlF_6^{\equiv}$ et AlF_4^- doit également exister sous forme de groupes neutres ou positifs de petites dimensions.

Au cours de travaux antérieurs ([1]) effectués dans des sels alcalins liquides nous avons montré que l'étude des transports ioniques permettait de préciser la structure des milieux fondus. Ces recherches indiquent en particulier que lors du déplacement d'une particule, une partie de son atmosphère ionique se trouve entraînée dans ce mouvement. C'est dans le but d'étendre ces investigations au cas des systèmes contenant des ions susceptibles de provoquer de fortes interactions anions-cations que nous avons entrepris des mesures de diffusion dans des bains de cryolithe Na_3AlF_6 et dans des mélanges de cryolithe et d'alumine.

La méthode classique du tube capillaire a été utilisée pour ces mesures; la diffusion est suivie à l'aide des radioéléments ^{22}Na et ^{18}F, ce dernier étant extrait au laboratoire à partir de carbonate de lithium irradié aux neutrons ([2]). Le schéma de l'appareil utilisé est représenté sur la figure 1. Le bain fondu A, préparé à partir de cryolithe naturelle, est contenu dans un creuset de platine B supportant deux capillaires C de platine de 1 mm de diamètre intérieur et de 3,5 à 4,5 cm de long. La fusion du mélange est effectuée sous atmosphère d'argon; pour remplir les capillaires l'ensemble de l'appareil est mis sous vide pendant 1 mn environ, puis l'atmosphère d'argon est lentement rétablie. La tige D et l'obturateur E en platine sont ensuite relevés et une perle F de cryolithe marquée aux isotopes ^{22}Na et ^{18}F, est introduite dans le bain par le tube G; la tige D est de nouveau plongée dans le liquide qui est lentement agité.

Au bout d'un temps de diffusion suffisamment long (2 à 3 h) le bain est refroidi et les capillaires sont découpés en tronçons de 3 mm qui sont comptés au spectromètre γ. Les activités de ^{22}Na et ^{18}F sont discriminées par deux séries de comptage effectuées à 24 h d'intervalle. La répartition de l'activité de ^{22}Na et ^{18}F dans un capillaire est indiquée à titre d'exemple par les courbes de la figure 2. La variation de l'activité spécifique des échantillons en fonction de leur éloignement de l'extrémité

ouverte du capillaire permet de calculer les coefficients de diffusion, en tenant compte, toutefois, des contractions au refroidissement suivant une méthode proposée par Wallin ([3]).

Les résultats de nos expériences portés dans le tableau ci-dessous indiquent qu'à 1050°C les coefficients de diffusion du sodium et du fluor

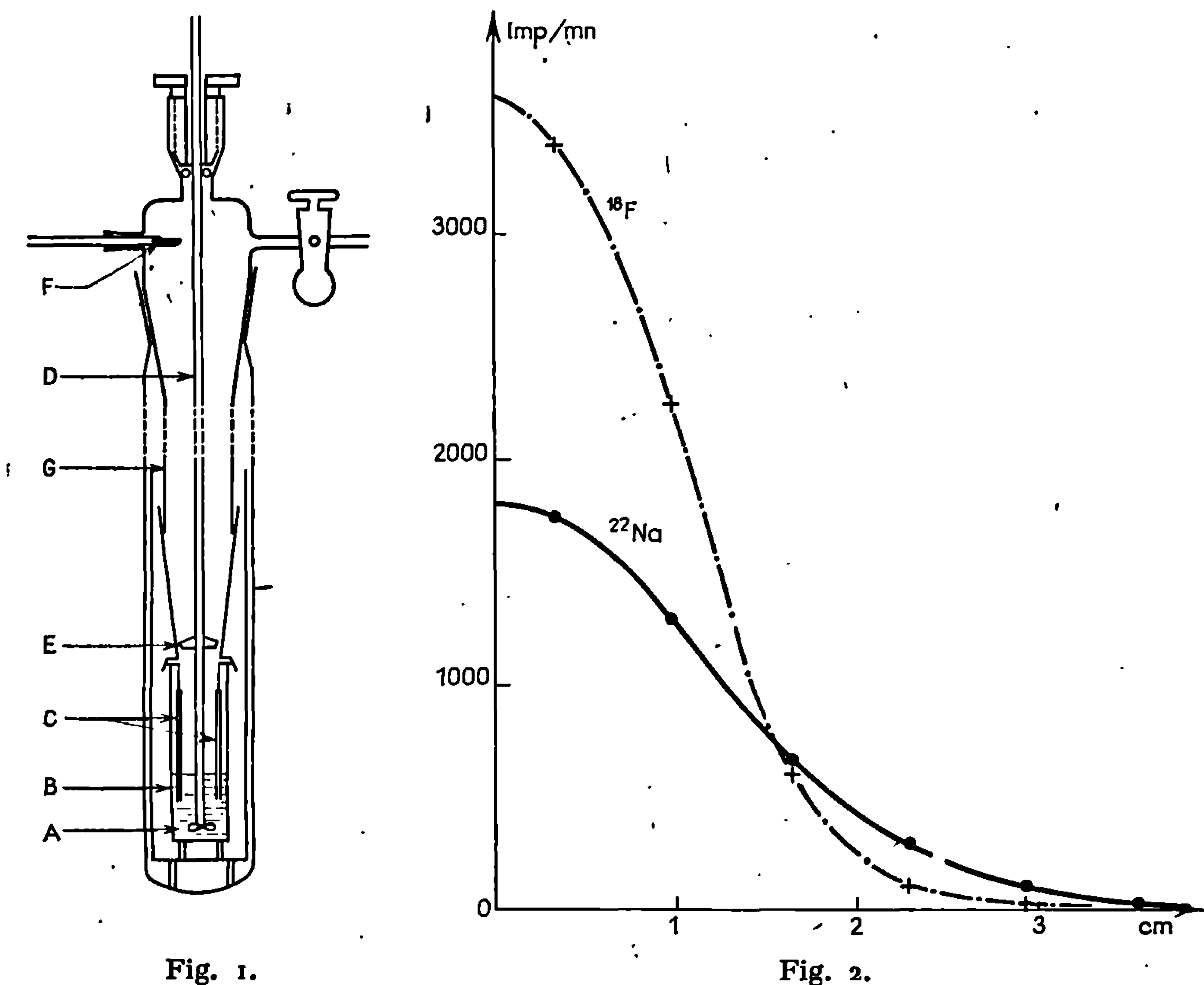


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma de l'appareil de mesure des coefficients de diffusion.

Fig. 2. — Répartition de l'activité de ^{22}Na et ^{18}F dans un capillaire après diffusion.

dans la cryolithe pure sont respectivement 9,50 et 5,88 . 10^{-5} cm²/s à $\pm$ 5 % près. Dans les mélanges contenant environ 13 % d'alumine ces coefficients ont tendance à diminuer comme le laisse prévoir l'augmentation correspondante de la viscosité; nous remarquons cependant que D_F décroît plus rapidement que D_{Na}.

% en poids. Cryolithe...	100	100	100	100	100	86,0	87,1	88,0
% en poids. Alumine...	0	0	0	0	0	14,0	12,9	12,0
Température (°C)...	1034,0	1045,5	1052,0	1052,5	1065,0	1045,0	1052,5	1054,0
D_{Na} (× 10^5 cm²/s)....	8,99	9,45	9,28	9,78	9,87	7,50	7,73	8,09
D_F (× 10^5 cm²/s)....	5,70	5,86	5,81	–	6,10	–	3,81	–

Ces expériences mettent en évidence la facilité de mouvement de l'élément fluor qui contraste avec la très faible mobilité électrique de cet anion (4). Cette divergence peut s'interpréter qualitativement par la présence de groupes neutres tels que AlF_3^0 ou NaF^0 auxquels se superpose un phénomène de compensation des mobilités des groupes négatifs tels que AlF_4^- et des groupes positifs tels que AlF_2^+ ou Na_2F^+. Il est clair que si la mobilité globale de l'élément fluor peut être pratiquement nulle, la diffusion de ces différentes espèces peut demeurer néanmoins rapide.

D'après cette hypothèse les grandeurs expérimentales apparaissent comme étant la résultante du mouvement de ces différentes particules i auxquelles nous attribuons un coefficient de diffusion et une mobilité intrinsèques $\mathcal{D}_i$ et $\mathcal{U}_i$ qui vérifient la relation de Nernst-Einstein $\mathcal{D}_i/\mathcal{U}_i = fkT/z_i e$. Ainsi, à partir des valeurs expérimentales D et u [(4), (5)] indiquées dans le tableau ci-dessous, le modèle des déplacements polyioniques (1) apporte des renseignements sur la structure du liquide. Dans le cas de l'élément sodium la valeur du rapport D_{Na}/u_{Na}, voisine de la valeur théorique indique que la majorité de ces ions se déplacent sous forme Na^+ ou éventuellement Na_2F^+. Un tel résultat est à rapprocher des travaux de Grjotheim et coll. (6), Petit (7) et Rolin et coll. (8) qui admettent l'ionisation totale du sodium de la cryolithe.

	u_{Na} ($\times 10^5$ cm². V⁻¹. s⁻¹).	u_F ($\times 10^5$ cm². V⁻¹. s⁻¹).	$\frac{D_{Na}}{u_{Na}}$.	$\frac{D_F}{u_F}$.
Cryolithe pure.....	$\simeq$96	$\simeq$3,6	0,099	1,6
Cryolithe 87,5 %... Alumine 12,5 %...	90	0,9	0,088	4,0

Valeur théorique : $\frac{fkT}{e} = 0{,}089$ (avec un facteur de corrélation $f = 0{,}78$).

En ce qui concerne le fluor, les principaux groupes détectés dans la cryolithe sont $AlF_6^{\equiv}$, AlF_4^-, AlF_3^0 et Na_2F^+. En outre, les mouvements des ions volumineux tels que $AlF_6^{\equiv}$ apparaissent comme étant particulièrement lents : $\mathcal{D}_{AlF_6} = 1{,}8.10^{-5}$ cm²/s; ce résultat laisse supposer que ces particules forment un quasi-réseau qui régit les propriétés mécaniques du fluide comme l'indique, par exemple, l'ordre de grandeur correct du coefficient $\mathcal{D}_{AlF_6} = 1{,}4.10^{-5}$ cm²/s déduit des mesures de viscosité par la relation de Stokes-Einstein.

Lorsque de l'alumine est introduite dans le bain, les atomes d'oxygène ont tendance à remplacer le fluor dans ce quasi-réseau et à donner ainsi, en accord avec les conceptions de Grjotheim (6) et de Rey (9), des ions oxyfluorures tels que $AlOF_5^{4-}$, ce qui laisse prévoir pour l'oxygène un coefficient de diffusion voisin de $\mathcal{D}_{AlF_6}$, soit $D_0 \simeq 1{,}8.10^{-5}$ cm²/s, résultat conforme à la valeur $1{,}5.10^{-5}$ cm²/s indiquée par Thonstad (10). La forma-

tion d'ions oxyfluorures, peu mobiles, rend également compte de la diminution très sensible du coefficient de diffusion du fluor dans les bains riches en alumine.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) F. LANTELME, *Thèse*, Paris, Rapport C. E. A. R 2806, 1965.
(2) H. P. BANKS, *Nucleonics*, 13, 1955, p. 62.
(3) I. E. WALLIN, *Z. Naturforsch.*, 17 *a*, 1962, p. 191.
(4) W. B. FRANK et L. M. FOSTER, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1531.
(5) J. D. EDWARDS, C. S. TAYLOR, L. A. COSGROVE et A. S. RUSSELL, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1953, p. 508.
(6) K. GRJOTHEIM, J. L. HOLM, C. KROHN et J. THONSTAD, *Selected Topics in High Temperature Chemistry*, Universitetsforlaget, Oslo, 1966.
(7) G. PETIT, *La cryométrie à haute température et ses applications*, Masson et Cie, Paris, 1965.
(8) M. ROLIN et M. BERNARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 429.
(9) M. REY, *Electrochim. Acta* (sous presse).
(10) J. THONSTAD, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 1219.

(*Laboratoire d'Électrochimie*,
Bâtiment F, *Faculté des Sciences de Paris*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Conditions d'étude expérimentale du pouvoir thermoélectrique des composés ioniques avec des électrodes de métal inerte.* Note (*) de Mme **Josette Dupuy**, présentée par M. Louis de Broglie.

En approfondissant le rôle joué par l'atmosphère, l'état de surface des électrodes, leur nature dans les mesures de pouvoir thermoélectrique des sels ioniques avec des électrodes de métal inerte, nous mettons en évidence les conditions d'études expérimentales afin d'obtenir des résultats significatifs et reproductibles.

Les mesures de pouvoir thermoélectrique des composés ioniques avec des électrodes de métal inerte ont été essentiellement abordées dans le but d'obtenir des renseignements concernant les mécanismes de migration atomique sous l'effet d'un gradient de température. Nous nous sommes

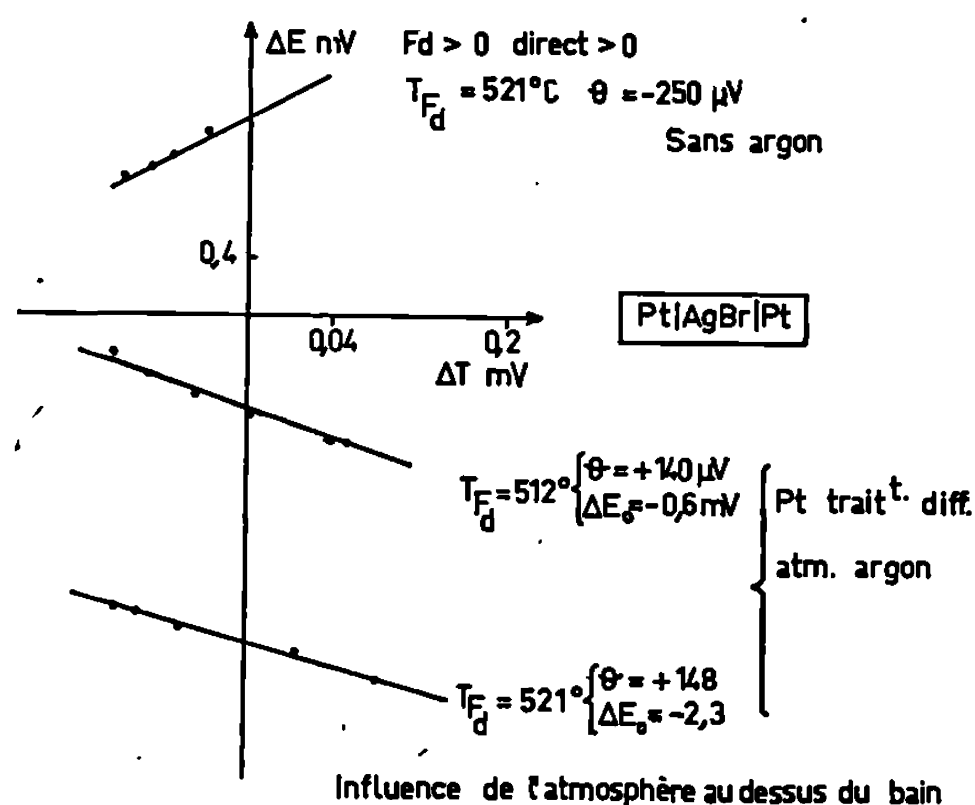


Fig. 1.

attachée à ce type de mesures dans la perspective d'approfondir les échanges de charge à l'interface métal-sel ionique. En effet, le problème de ce type de pile est double, les échanges ne pouvant se faire par une espèce commune aux deux composés en contact. La question se pose donc de connaître le rôle et la définition de l'interface avant de calculer la contribution mesurée et dans quelle mesure on peut accéder à la connaissance de la grandeur et de la signification physique des paramètres caractéristiques de la diffusion thermique.

Nous avons essayé de définir dans ce premier travail les conditions à réaliser pour obtenir des résultats reproductibles et significatifs et préciser le double rôle joué par le métal et le composé ionique.

Les conditions d'étude expérimentale concernent l'atmosphère, l'état de surface des électrodes, leur nature.

— L'influence de l'atmosphère est liée à la sensibilité des mesures qui impliquent une prise de potentiel et de température locale, donc l'utilisation de microélectrodes ou la situation des électrodes à la surface du sel ionique. Il existe peu de matériaux qui permettent à la fois une soudure étanche

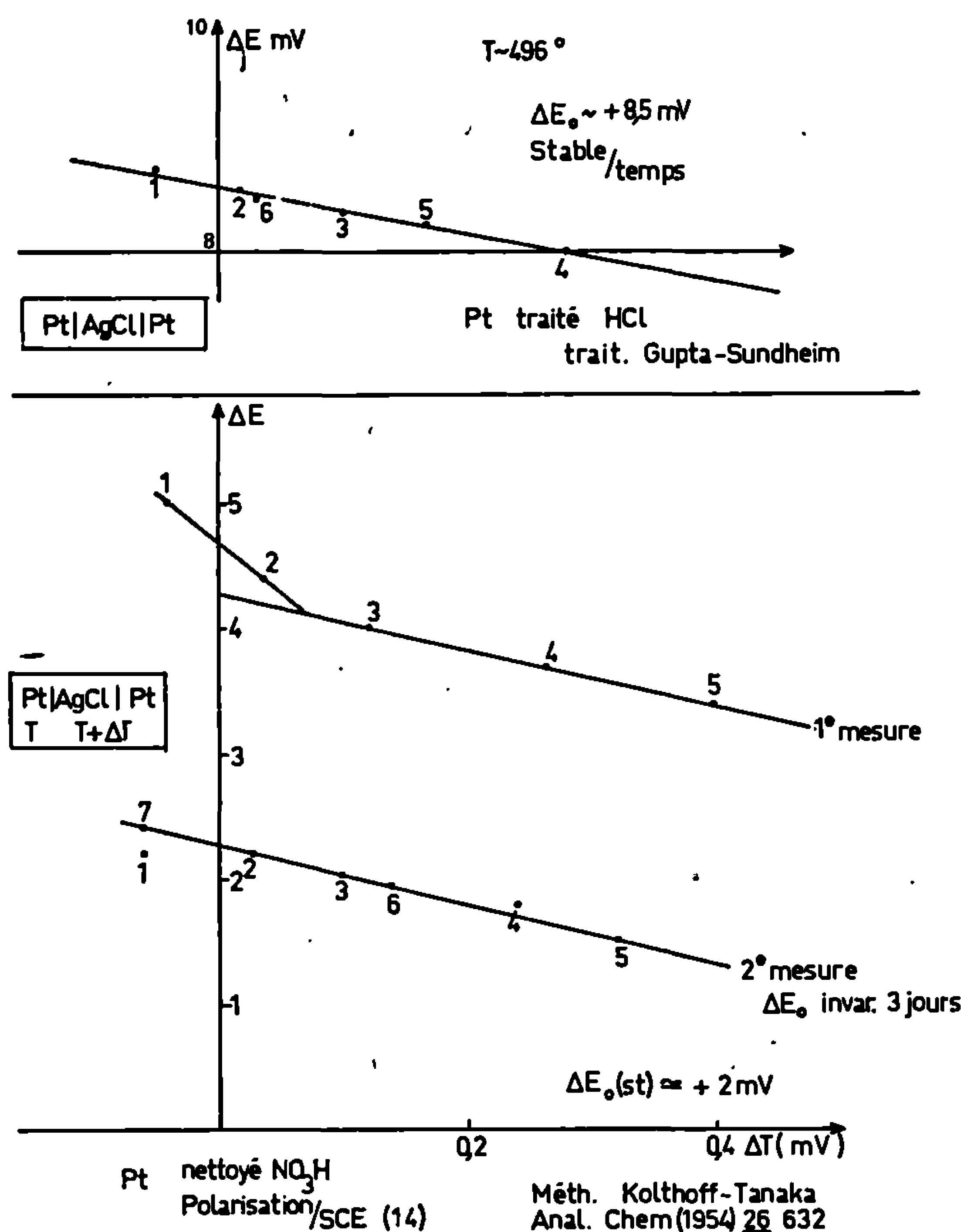


Fig. 2.

avec des métaux tels que le platine, l'or, le tungstène et restent inertes par rapport aux états de surface de ces derniers. Avec l'alumine pure nous avons obtenu un rendement de l'ordre de 30 à 40 % dans la réalisation des microélectrodes qui nous a permis de mettre en évidence la non-influence de l'atmosphère sur la valeur du pouvoir thermoélectrique mesuré avec des microélectrodes et l'identité de ces résultats avec les mesures effectuées sous atmosphère d'argon pur (*fig.* 1). En atmosphère d'oxygène, le signe et la valeur du pouvoir thermoélectrique θ sont modifiés.

— L'état de surface des électrodes est un paramètre qui n'a fait l'objet d'aucune observation par les auteurs ayant étudié ce type de pile thermique

tant solide que liquide. Il permet cependant d'expliquer l'existence d'un potentiel de Galvani dans des conditions isothermes, signalée dans toutes les études vraiment complètes [(1), (2), (3)] et attribuée généralement à des facteurs tels que les dislocations, les défauts, la contamination par H_2O résiduel (4), etc. Il est évident que le sel doit être soigneusement purifié; dans le cas des halogénures d'argent, une purification par les méthodes chimiques classiques suivie d'une fusion de zone est nécessaire. Mais même dans ce cas, si le matériau d'électrode n'est pas traité dans certaines conditions, il est difficile d'éliminer le potentiel isotherme anormal.

Une exploration systématique de toutes les techniques électrochimiques de nettoyage du platine (*fig.* 2) nous a amenée à adopter la méthode préco-

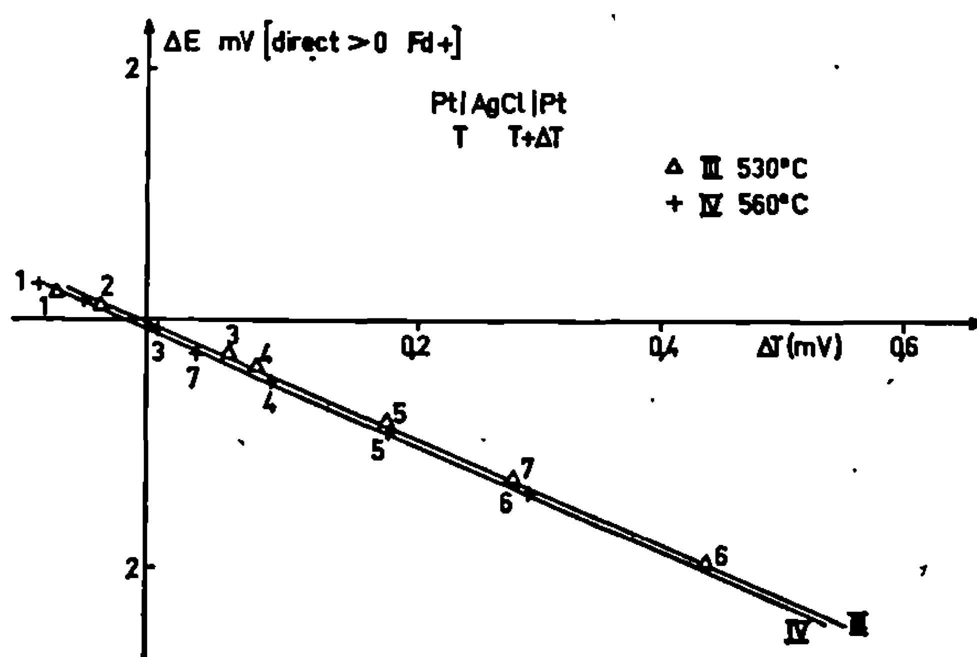


Fig. 3.

nisée par J. Clavilier (5) avec laquelle nous obtenons des résultats satisfaisants (*fig.* 3).

— La valeur expérimentale de θ est enfin fonction de la nature du matériau d'électrode : W recuit sous vide à 2 000°C donne une valeur de $\theta > 0$, plus importante mais moins précise que celle du platine alors que le carbone spectroscopique donne une valeur comparable.

L'or présente avec les sels d'argent un comportement radicalement différent des matériaux inertes précédemment cités. Les mesures de θ de la thermopile


$$Au_T/AgBr_{T+\Delta T}/Au \quad (fig.\ 4)$$

ne sont pas reproductibles, présentent une hystérésis par rapport à la température et sont grandement influencées par le potentiel de Galvani subsistant quelles que soient les conditions d'étude. Dans l'étude des cellules de polarisation, Raleigh (6) note une diffusion significative de l'argent dans l'or. Cette interprétation justifierait les anomalies observées et l'ordre de grandeur de θ.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence dans quelle mesure les conditions expérimentales influencent les mesures de pouvoir thermoélectrique des sels ioniques avec des électrodes de métal inerte. Celles-ci

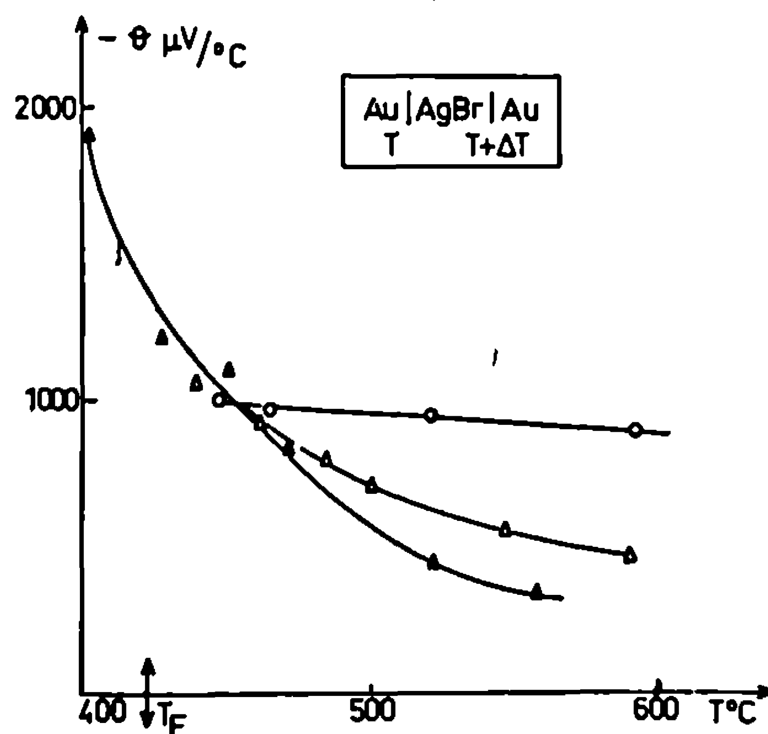


Fig. 4.

sont possibles et peuvent prétendre apporter des renseignements concernant :

— les théories atomiques de la diffusion thermique;

— les transferts de charges aux interfaces.

Cependant n'importe quel matériau métallique ne peut convenir sans ambiguïté pour un type de composé ionique particulier.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) A. R. Allnatt et P. W. M. Jacobs, *Proc. Roy. Soc.*, 267, A, 1963, p. 31.

(2) P. W. M. Jacobs et J. W. Maycock, *Trans. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 165.

(3) A. R. Allnatt et A. V. Chadwick, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 2372.

(4) R. W. Christy, Y. W. Hsueh et R. C. Mueller, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1647.

(5) (*a*) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3889; (*b*) J. Clavilier et R. Pineaux, *Ibid.*, 260, 1965, p. 891.

(6) D. O. Raleigh, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 689; *J. Electrochem. Soc.*, mai 1967, p. 494.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Faculté des Sciences de Strasbourg, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Comportement au cours d'un traitement de trempe, de la ferrite δ d'alliages* Fe-Cr *et* Fe-Mo. Note (*) de MM. **Bernard Champin** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Comme dans le cas des alliages Fe-Cr, les alliages Fe-Mo peuvent être classés en trois types, d'après leur teneur en molybdène, par la considération du diagramme d'équilibre Fe-Mo. Seules les ferrites δ de type I, correspondant aux plus faibles teneurs en élément d'alliage, se transforment au cours d'un refroidissement rapide : suivant la teneur en impuretés on obtient, soit une martensite, soit une ferrite « équiaxe ». Les alliages Fe-Cr, Fe-Mo (et Fe-Al) suivent des lois analogues qui sont probablement générales.

A la suite d'une étude antérieure, consacrée aux alliages Fe-Cr, et qui avait permis de définir des ferrites de type I, II et III [(1), (2)], nous nous sommes intéressés à d'autres ferrites binaires et en particulier aux alliages Fe-Mo.

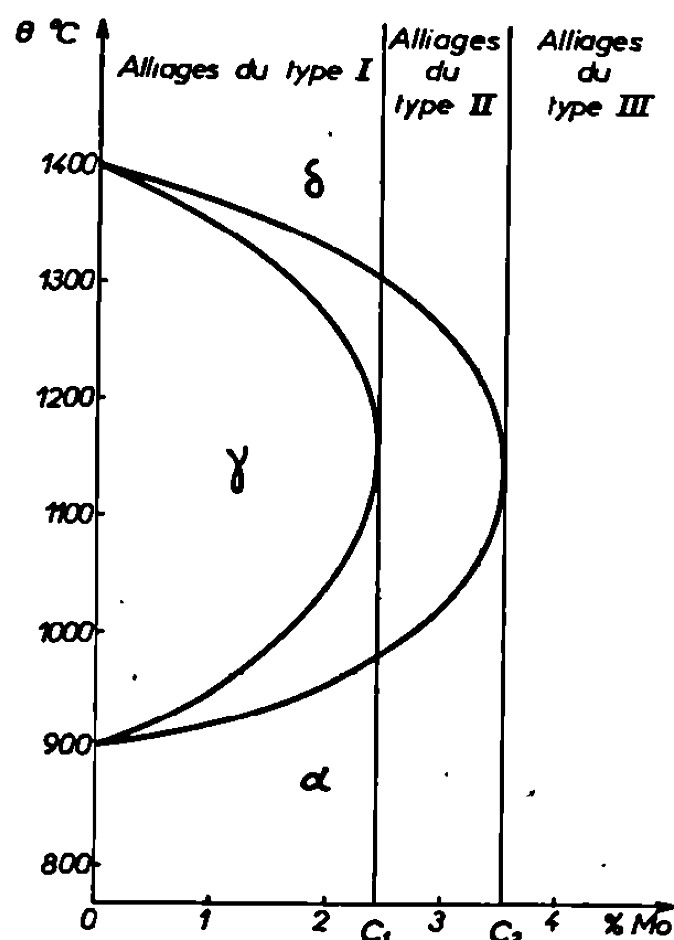


Fig. 1. — Diagramme Fe-Mo pseudobinaire.
Définition des alliages de types I, II et III.

Comme dans l'étude précédente, nous avons préparé une série d'alliages, avec un four à induction, par fusion à l'air de métaux purs industriels, dans un creuset garni d'alumine pure. Les impuretés principales étaient le carbone et l'azote à des teneurs de l'ordre de 40.10^{-4} et 150.10^{-4} % respectivement.

Compte tenu de ces impuretés le diagramme d'équilibre de la figure 1, auquel nous ont conduits nos expériences doit être considéré comme

pseudo-binaire. Ayant été amenés à étudier en outre des alliages où les teneurs en carbone étaient volontairement différentes des précédentes, nous avons pu admettre que ces modifications n'affecteraient pas radicalement l'allure du diagramme présenté.

Sur cette même figure ont été indiquées les teneurs limites C_1 et C_2 séparant les ferrites δ de types I, II et III. Notre travail a consisté à étudier le comportement au cours de la trempe à l'eau, d'échantillons maintenus sous argon à une température suffisante pour leur donner une structure de ferrite δ pure.

Les ferrites de type III n'étant pas susceptibles de transformation, leur cas n'a pas été envisagé.

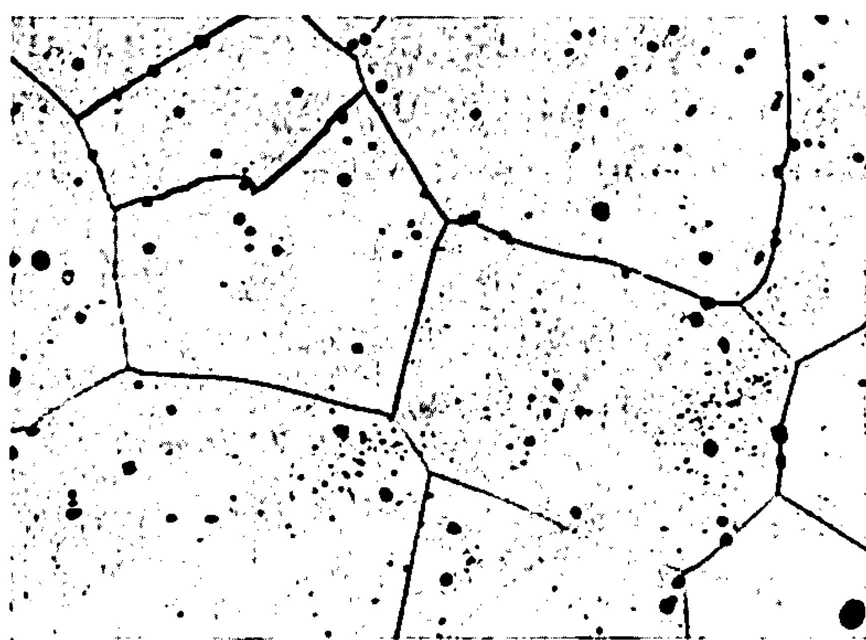


Fig. 2. — Ferrite δ hypertrempée d'un alliage Fe-Mo à 2,8 % de molybdène. (G × 400.)

Comme pour les alliages Fe-Cr la ferrite δ de type II ne se transforme pas au cours de la trempe : elle peut donc être hypertrempée (*fig.* 2). Ce résultat reste valable pour une plage étendue de teneurs en carbone allant de 5.10^{-4} % environ à 200.10^{-4} % au moins. Dans ce cas, les alliages Fe-Cr et Fe-Mo présentent un comportement identique.

Le comportement des ferrites de type I est doublement différent : d'une part, elles ne peuvent être hypertrempées; d'autre part, l'allure des structures obtenues dépend fortement de la teneur en carbone.

Dans le cas de ferrites Fe-Mo relativement riches en carbone (teneurs de l'ordre de 70 à 150.10^{-4} %) on obtient, comme pour les alliages Fe-Cr, une structure martensitique résultant nécessairement de la transformation de l'austénite (*fig.* 3). La ferrite δ s'est donc transformée entièrement en austénite malgré le refroidissement rapide.

Les alliages à plus faibles teneurs en carbone ont donné initialement des résultats difficilement interprétables qui n'ont été élucidés que par l'étude de ferrites à très faibles teneurs en carbone (moins de 20.10^{-4} %) obtenues par maintien sous argon, au voisinage de 1400°C, d'alliages bruts d'élaboration.

Dans ce cas, la structure obtenue est d'aspect ferritique (*fig.* 4) de sorte qu'il apparaît de prime abord difficile de conclure à l'existence d'une transformation de la ferrite δ. Cependant la ferrite de la figure 4, à petits cristaux, à contours arrondis et à joints de grains dentelés diffère manifestement d'une ferrite δ (*fig.* 2). L'expérience a prouvé qu'elle est identique à la phase obtenue par trempe à l'eau de l'austénite de ces mêmes alliages : il s'agit en fait d'une ferrite « équiaxe » résultant de la transformation « massive » de l'austénite [(3) à (6)]. Là encore, la ferrite δ s'est donc transformée au cours de la trempe.

On peut donc affirmer que la ferrite δ de type I se transforme toujours au cours d'un refroidissement rapide. Les différences observées résultent



Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Martensite d'un alliage Fe-Mo à 2 % de molybdène et 80.10^{-4} % de carbone. (G × 550.)

Fig. 4. — Ferrite équiaxe d'un alliage Fe-Mo à 2 % de molybdène et 20.10^{-4} % de carbone. (G × 400.)

des diverses structures de trempe de l'austénite issue de la ferrite δ : pour les faibles teneurs en impuretés (carbone et azote) l'austénite donne une ferrite « équiaxe », alors qu'une austénite plus riche en impuretés donne une martensite. Les difficultés rencontrées pour les alliages à teneurs en carbone intermédiaires provenaient du fait que les structures obtenues étaient mélangées.

Ces caractéristiques sont communes aux alliages Fe-Mo et Fe-Cr. Cependant la structure martensitique disparaît dans les alliages Fe-Mo dès que la teneur en carbone s'abaisse au-dessous de 50.10^{-4} %. Ce phénomène nous est donc apparu sur des alliages bruts d'élaboration. Pour les alliages Fe-Cr, au contraire, une décarburation poussée est nécessaire pour obtenir le même résultat (teneurs inférieures à 15.10^{-4} %).

Une étude similaire effectuée sur des alliages Fe-Al (7) a donné des résultats analogues. Cependant l'influence du carbone y est beaucoup moins

marquée : jusqu'à des teneurs supérieures à 200.10^{-4} % la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est encore uniquement « massive ».

En définitive, il apparaît que le comportemnt de la ferrite δ au cours d'un refroidissement rapide suit des lois tout à fait analogues pour plusieurs alliages ferritiques binaires et il est donc permis de penser que ces lois sont générales.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) M. LACOUDE et C. GOUX, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1117.
(2) M. LACOUDE et C. GOUX, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 805.
(3) W. S. OWEN, E. A. WILSON et T. BELL, *2d Int. Mat. Symp. Univ. Califor.*, 1964, p. 167.
(4) A. GILBERT et W. S. OWEN, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 45.
(5) J. W. CHRISTIAN, *The Theory of transformations in metals and alloys*, Pergamon, 1965, p. 601.
(6) M. J. BIBBY et J. G. PARR, *J. Iron Steel Inst.*, 202, 1964, p. 100.
(7) P. JOLLY, Communication privée.

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la restauration et la recristallisation du titane écroui.* Note (*) de MM. **Claude Brehm, Jean-Pierre Guerillon** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

La restauration et la recristallisation du titane écroui par laminage sont suivies par micrographie électronique en transmission, ainsi que par l'étude de l'évolution de la résistivité électrique, de la dureté et de l'élargissement des raies de diffraction.

Cette Note concerne l'étude de la restauration et de la recristallisation du titane écroui par laminage à température ambiante. Le laminage est effectué par petites passes jusqu'à un taux de réduction en section de 96 %. Le métal utilisé est un titane électrolytique refondu par bombardement électronique (1).

Après laminage unidirectionnel, des éprouvettes de dimensions (2×3×0,07 cm d'épaisseur) sont soumises à des recuits cumulatifs, isochrones de 1 h, à différentes températures. On suit l'évolution, corrélative aux phénomènes de restauration et de recristallisation, des propriétés physiques telles que la résistivité électrique à 20°K (2), la dureté Vickers sous charge réduite de 200 g, l'élargissement des raies de diffraction X. En outre, pour chaque température de recuit, l'état structural du métal a été analysé par microscopie optique, microscopie électronique en transmission sur lames minces (3) et par rayons X, selon la méthode de Debye-Scherrer en retour.

L'élargissement de la raie de diffraction $(10\bar{1}3)$ a été mesuré à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un compteur à scintillation, en utilisant le rayonnement monochromatique K_α du cobalt.

Cette raie a été choisie bien qu'elle corresponde à un angle de Bragg relativement faible ($\theta = 42^\circ 17'$), en raison de son intensité comparativement élevée du fait de la texture. On détermine la « largeur intégrale » de cette raie de diffraction définie comme le rapport de la surface du pic (intégration du nombre d'impulsions) à la hauteur du pic. Cette « largeur intégrale » exprimée en unités arbitraires est reportée sur la figure 1.

Les trois grandeurs étudiées présentent des évolutions similaires en fonction de la température de recuit (*fig.* 1). Il convient toutefois de noter que *l'évolution de la dureté se trouve être par rapport à celle des deux autres propriétés, légèrement décalée vers les températures plus élevées.*

Nous classerons, arbitrairement, ces évolutions en trois stades principaux :

— Tout d'abord entre la température ambiante et la température de 200°C, semble se situer un premier stade de restauration nettement distinct de celui de la recristallisation. Ce stade se manifeste par un affaissement de la courbe de dureté et par une chute rapide, se terminant vers 140°C, sur les courbes de résistivité et de largeur intégrale. Nous pensons

que l'hypothèse d'interaction entre dislocations et défauts ponctuels en sursaturation serait à considérer.

— Entre les températures de 200 et 460°C, on observe *la chute la plus importante des propriétés*, résistivité et « largeur intégrale ». Cette chute est due en grande partie à la recristallisation, mais il semble toutefois que le début de cette évolution au-dessus de 200°C résulte d'une restauration du réseau, précédant l'apparition des premiers germes de recristallisation. Ces premiers germes sont détectés à une température d'autant plus basse que la sensibilité des moyens d'investigation est plus élevée.

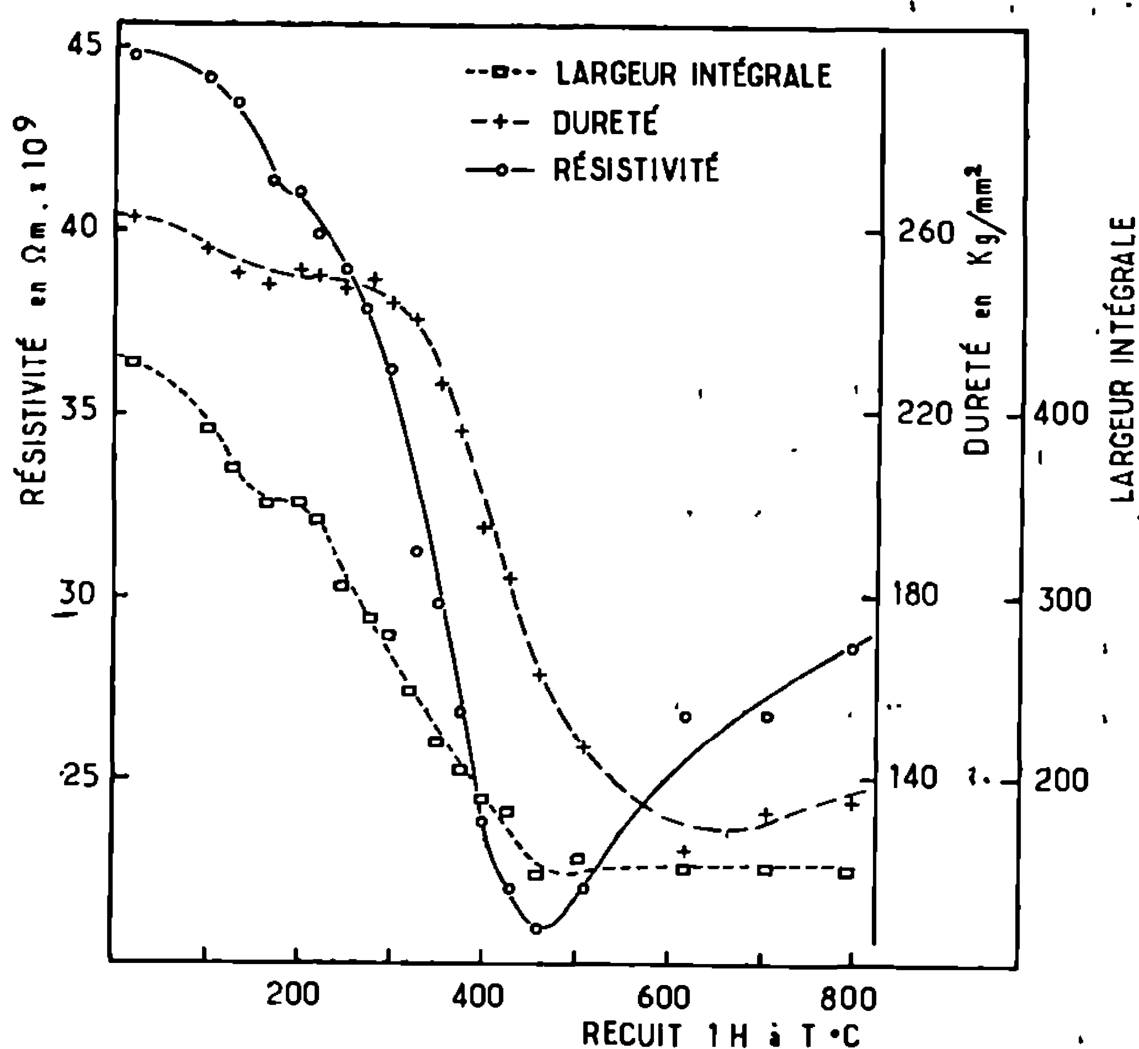
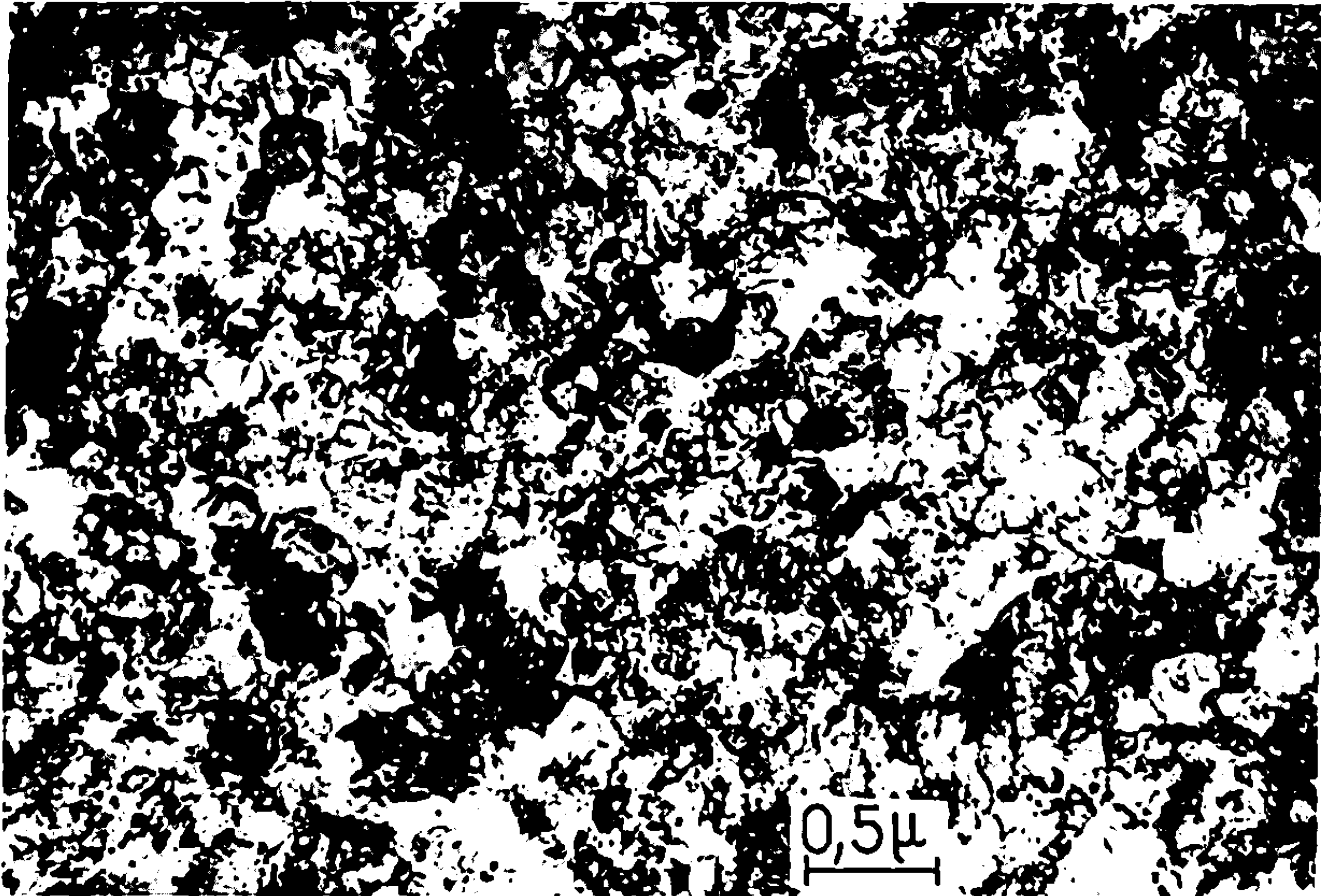


Fig. 1. — Évolution de la résistivité électrique à 20°K, de la dureté et de la largeur intégrale de la raie de diffraction (1013), en fonction de la température de recuit.

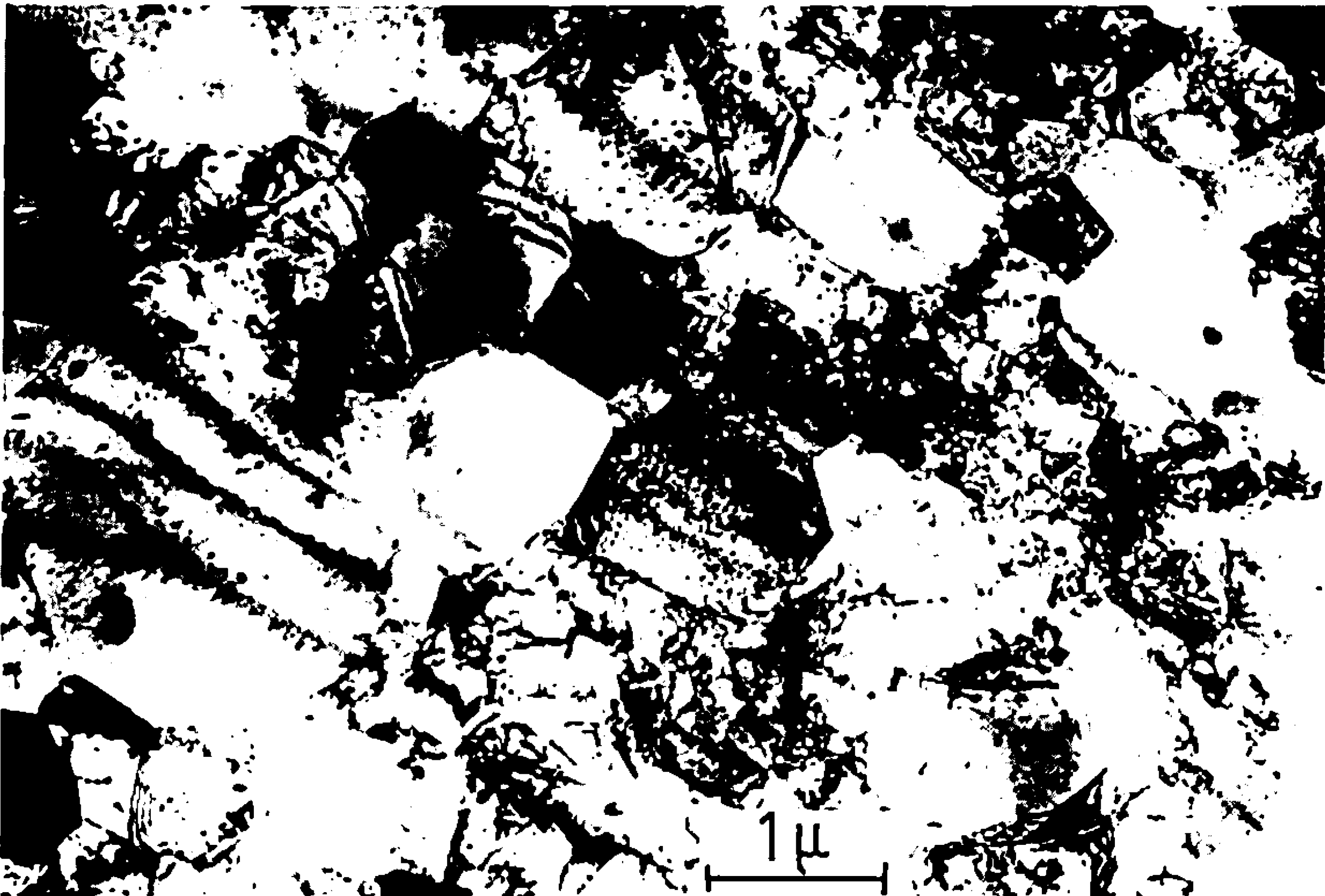
C'est ainsi qu'en microscopie électronique en transmission sur lames minces, on décèle, dès la température de 345°C, un début de perfectionnement des cellules d'écrouissage ainsi que l'apparition des premiers nouveaux grains, d'un diamètre moyen de 0,1 μ, alors que la matrice est encore, en presque totalité à l'état écroui (à 305°C, *fig.* 2, l'aspect au microscope électronique est très peu différent de celui du métal à l'état

Explications de la Planche

Fig. 2. — Recuit 1 h à 305°C.
Fig. 3. — Recuit 1 h à 408°C.
Fig. 4. — Recuit 1 h à 468°C.



2



3



4

laminé). A 408°C (*fig.* 3) les nouveaux cristaux possèdent déjà des dimensions notables, mais il subsiste encore une proportion importante de matrice écrouie. Le métal est presque totalement recristallisé à la température de 468°C (*fig.* 4) et les nouveaux grains ont une dimension moyenne de l'ordre du micron.

Les méthodes de diffraction X se révèlent moins sensibles. On ne constate un affinement des anneaux de diffraction en retour et notamment séparation du doublet $\alpha_1 - \alpha_2$ de la raie $(21\bar{3}3)$ ($\theta_{\text{Bragg}} = 69°,4$ pour K_{α_1} du Cu) que vers 380°C. La ponctuation des raies en retour ne se détecte que vers 460°C. Or, à cette température, les trois propriétés physiques étudiées sont presque entièrement restaurées, comme le montre la figure 1. Cette température correspond à une disparition presque totale de la matrice écrouie.

— Dès la température de 460°C, les raies de diffraction ont retrouvé leur finesse et la « largeur intégrale » de la raie $(10\bar{1}3)$ (*fig.* 1) demeure constante au-dessus de cette température.

On note en outre une remontée de la résistivité électrique pour les températures supérieures, vraisemblablement due à une remise en solution d'impuretés du métal, qui ne précipiteraient alors qu'incomplètement au cours du refroidissement ([4]).

Ce troisième stade correspond également au phénomène de grossissement du grain que l'on constate au microscope optique. Le diamètre moyen passe d'une valeur de 1 μ à 460°C à une valeur de 100 μ à 815°C. Cette croissance du grain peut être caractérisée par une enthalpie d'activation de 18 300 cal/mole, valeur très comparable à celle observée dans le cas du zirconium ([5]).

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) Analyse : partie par millions en poids : O, < 500; H, < 50; N, < 25; C, < 50; Si, < 100; Fe, < 40; Mn, 100.

(2) C. Brehm et P. Lehr, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 3, 1968, p. 276.

(3) C. Brehm et P. Lehr, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 668.

(4) L. Renucci, J. P. Langeron et P. Lehr, *Mém. scient. Rev. Met.*, 58, 9, 1961, p. 699.

(5) J. C. Colin et P. Lehr, *IXe Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1965, p. 77.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur un phénomène de migration des joints de grains dans des lames minces bicristallines d'aluminium.* Note (*) de M. **Jacques Lévy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsque des conditions expérimentales favorables sont réunies, la migration des joints intergranulaires est possible à la température ordinaire dans des lames minces bicristallines d'aluminium destinées à l'observation au microscope électronique. Dans certains cas, la migration n'est que partielle : l'explication de ce phénomène a conduit à attribuer un rôle d'ancrage essentiel à la couche d'alumine superficielle, ce qui serait cohérent avec d'autres observations.

A partir de bicristaux orientés d'aluminium de titre conventionnel 99,9 %, il est possible de préparer des lames minces observables en microscopie électronique, dans lesquelles le plan de joint fait avec le plan de l'échantillon, un angle très faible ([1]). La méthode échoue, lorsqu'il s'agit d'aluminium purifié par zone fondue : quelles que soient les dispositions prises, le plan de joint apparaît toujours perpendiculaire au plan de la lame. D'autre part, dans le cas d'aluminium moins pur, mais pour certains types de joints, les zones du joint proches de la surface extérieure de la lame présentent un aspect très particulier (*fig.* 1). Ces phénomènes semblent liés à la migration des joints intergranulaires.

La pureté du matériau utilisé est un facteur essentiel. L'aspect des joints de grains dans l'aluminium de zone fondue résulte de la possibilité qu'ont ces joints de se déplacer à la température ordinaire. En effet, un joint qui fait, avec le plan de la lame, un angle très faible, constitue une configuration d'énergie élevée par rapport à celle dans laquelle le joint est perpendiculaire à ce plan : en cours de préparation de la lame mince, le joint vient donc, par migration, se placer en position d'énergie minimale. Ce fait peut être rapproché de la possibilité de recristallisation de l'aluminium de haute pureté à la température ordinaire ([2]). Lorsque l'aluminium utilisé est moins pur, il semble que seules les zones proches de la surface puissent se déplacer : nous dirons qu'il y a migration partielle. L'expérience montre donc qu'un état d'équilibre peut être atteint dans lequel une partie seulement du joint a changé de position. Une explication de ce phénomène n'a pas pu être avancée par la seule

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Joint séparant deux grains A et B tel que le plan $[001]_A$ soit le plan $[111]_B$.

Remarquer l'aspect très particulier des zones du joint proches de la surface de l'échantillon. Une zone n'ayant pas migré n'est visible qu'à partir d'une certaine épaisseur.



Fig. 1.

intervention de la pureté et de l'énergie intergranulaire. Un rôle d'ancrage a été attribué à la couche superficielle d'alumine dans le cadre du mécanisme suivant.

La mobilité d'un joint de grains dépend de son énergie, donc des paramètres géométriques qui le définissent [(3), (4)]. Elle est, aussi, d'autant plus élevée que le matériau est plus pur : la ségrégation d'impuretés au voisinage du joint de grains provoque vraisemblablement un ancrage analogue à celui observé sur les dislocations (5).

Il est clair que si le matériau est pur et le joint d'énergie élevée, ce dernier pourra se déplacer : ceci rend compte de la possibilité d'une migration, mais non de celle d'une migration partielle. Supposons que,

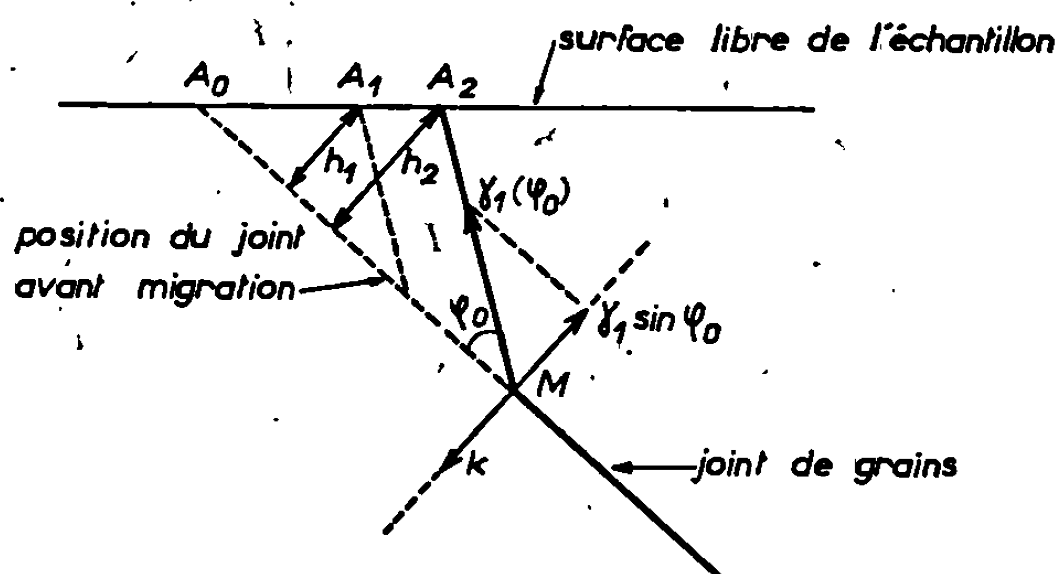


Fig. 2. — Modèle de la position d'équilibre d'un joint après migration partielle.

Le plan de la figure est perpendiculaire au joint et au plan de la lame. γ_1 est l'énergie de la zone du joint qui a migré : elle dépend de l'angle φ_0. k est la force d'ancrage exercée par les impuretés. L'équilibre est atteint quand $\gamma_1 \sin\varphi_0 = k$. Le joint est ancré en A_2 par la couche d'alumine.

lorsque la migration est possible, la formation d'une couche d'alumine puisse bloquer le déplacement du joint de grains. Au cours de la préparation de la lame mince et, en particulier, de l'amincissement par polissage électrolytique, la couche d'alumine est éliminée. La migration, qui n'est pas instantanée, se produit à partir de la surface à une vitesse définie. Lorsque l'échantillon est retiré du bain, le joint, qui couperait la surface extérieure de la lame en A_0, en l'absence de migration, la coupe en A_1 (*fig.* 2). Une couche d'alumine se forme alors au contact de l'air et bloque la migration du joint en une position d'équilibre A_2M. Si l'épaisseur de la lame est suffisante, la zone A_2M constitue une partie seulement de la surface de joint contenue dans l'échantillon : ce mécanisme permet de comprendre la migration partielle, donc l'aspect de certains joints.

Le rôle essentiel attribué à la couche d'oxyde superficielle appelle des vérifications plus précises. Il est possible toutefois de rapprocher cette dée de certains faits expérimentaux. L'observation de joints intergranulaires inclinés sur le plan de l'échantillon est rare dans les lames

minces polycristallines des métaux de haute pureté peu oxydables : il est permis de penser que ceci n'est pas le fait du hasard, mais de migrations qui se produisent au cours de la préparation des lames minces. D'autre part, la préparation de bicristaux orientés par la méthode de fusion et solidification lente sous vide [6] d'aluminium ou de cuivre purs est mise en échec par suite de la migration du joint, si la pression résiduelle est ramenée à 5.10^{-8} torr.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) J. Lévy et C. Goux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 697.
(2) F. Montariol, R. Reich, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815.
(3) K. T. Aust et J. W. Rutter, *Trans. Mét. Soc. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 820.
(4) B. B. Rath et H. Hu, *Trans. Mét. Soc. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 1193.
(5) A. H. Cottrell, *Report on Strength of Solids* (London, Physical Society), 1948, p. 30.
(6) C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 661 et 769.

(*Laboratoire de Métallurgie,*
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel, Saint-Étienne, Loire.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence des bandes de Piobert-Lüders sur du fer de haute pureté.* Note (*) de Mmes **Françoise Faudot** et **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron

Des essais de traction sur des éprouvettes de fer de très haute pureté, préparé par la méthode de fusion de zone, ont permis d'observer un fait nouveau, l'apparition et la propagation dans ce cas de bandes de Piobert-Lüders. Ce phénomène parait se produire à la suite de traitements thermiques déterminés.

Au cours de la déformation d'éprouvettes par traction, l'apparition de bandes de Piobert-Lüders a été mise en évidence jusqu'à présent sur des échantillons de fer ne possédant pas une très haute pureté ([1]).

Un fer préparé par fusion de zone au laboratoire de Vitry a servi à nos essais ([2]). Le traitement thermique de recuit a été effectué en atmosphère d'hydrogène purifié, sur des échantillons en forme d'éprouvettes de traction. La vitesse d'allongement a été fixée à $3,33.10^{-4} s^{-1}$.

A la température ambiante, un essai de traction, après un traitement de recuit de 2 h à 500°C, a permis d'observer des bandes de Piobert-Lüders. Elles apparaissent vers les congés de l'éprouvette. Les divers fronts de bandes se propagent, envahissant l'ensemble de l'éprouvette pour un allongement d'environ 3 %.

Un essai identique sur un échantillon recuit 24 h à 650°C présente, par contre, dès le début de la traction, une déformation homogène sur toute la surface de l'éprouvette, sans apparition de bandes.

A la température de l'azote liquide, des essais de traction ont donné les résultats suivants :

Les éprouvettes recuites à 500°C présentent le caractère ductile, l'allongement à la charge maximale allant jusqu'à 12 %.

Le caractère fragile correspondant à un allongement nul traduit le comportement des échantillons recuits à 650°C.

Il est à noter, que pour du fer de fusion de zone, le caractère ductile à basse température, et les bandes de Piobert-Lüders à température ambiante, apparaissent sur des échantillons ayant subi des traitements thermiques identiques.

Comme pour la fragilité à basse température, nous sommes amenées à envisager différentes causes possibles à ce phénomène des bandes : intervention de dislocations, d'éléments métalloïdiques, de la taille de grains, etc.

En effet, des échantillons de fer de fusion de zone, recuits à 500°C présentent des dislocations enchevêtrées, tandis que ceux traités à 650°C révèlent des dislocations courtes et isolées ([3]). Le traitement thermique, sous hydrogène purifié, à la température la plus élevée pourrait entraîner une purification en éléments métalloïdiques.

La courbe représentant la variation de la taille des grains en fonction de la température de recuit semble indiquer un grossissement rapide du grain entre 500 et 650°C (4).

Il s'ensuit que ces diverses observations pourraient être liées à l'apparition des bandes. Nous nous proposons d'effectuer des essais complémentaires qui nous permettront de faire un choix entre les différentes hypothèses qui ont été indiquées.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) *Le Fer* (*Traité de Pascal*), Masson, Paris, 1967, p. 343.
(2) *Le fer de très haute pureté*, *Colloque C. N. R. S.*, 1966; *Revue de Métallurgie* (à paraître, 1968).
(3) S. Besnard, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 245.
(4) C. Delamarre, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

MÉTALLURGIE. — *Comparaison des courbes de variation de microdureté et de concentration en oxygène dissous dans le zirconium α après oxydation prolongée à* 850°C ([1]). Note ([*]) de MM. **Georges Amsel, Gérard Béranger, Pierre Boisot, Daniel David, Bernard de Gélas** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les profils de dureté et de concentration en oxygène dissous ont été déterminés dans le métal sous-jacent à l'oxyde pour des échantillons de zirconium oxydé 400 h à 850°C. Un palier de dureté a été mis en évidence ne correspondant à aucun accident du profil de concentration en oxygène. Ce dernier, établi à l'aide de la réaction nucléaire $^{16}O\ (d, p)^{17}O^*$, avec une précision meilleure que 2 %, a été ajusté à une fonction erreur complément sur la majeure partie de la courbe de diffusion.

Les mesures de microdureté sont couramment utilisées pour déterminer le gradient de concentration en oxygène dissous dans le zirconium au cours de son oxydation. Cependant, d'après les résultats obtenus, soit sur des alliages homogènes Zr-O à diverses teneurs en oxygène ([2]), soit au sein de la solution solide à concentration variable en oxygène, la

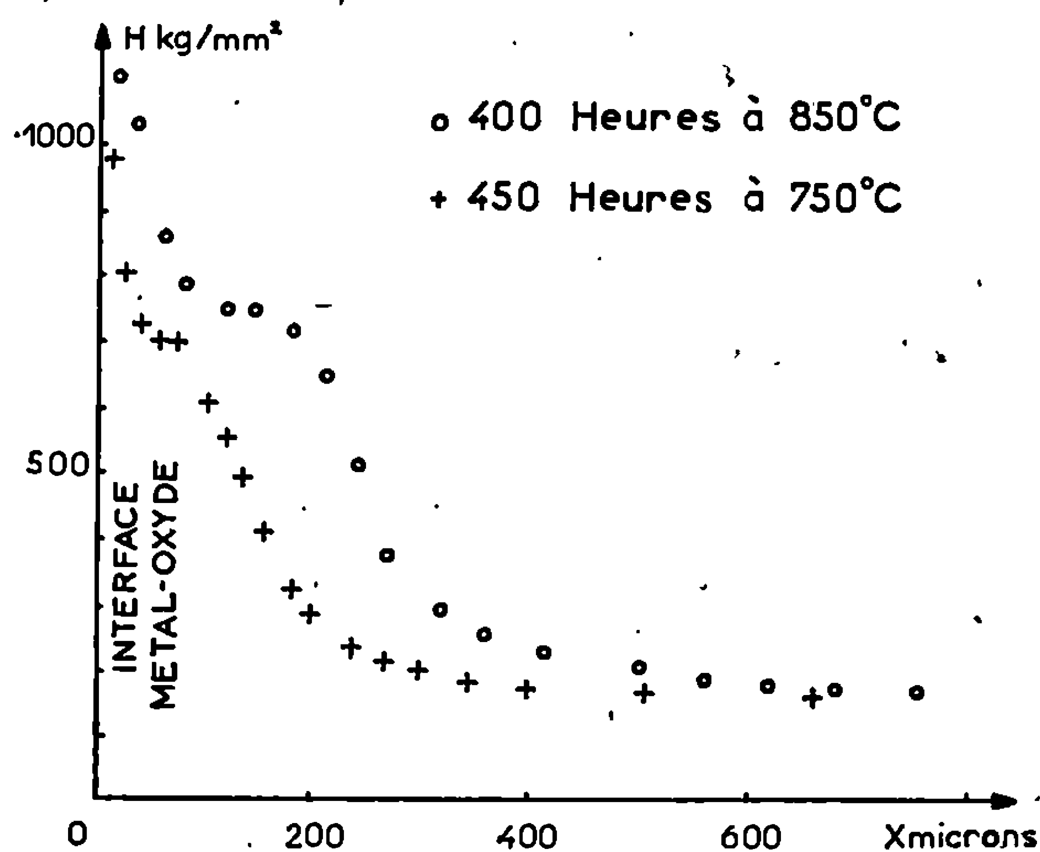


Fig. 1. — Variations de la microdureté en fonction de la profondeur de pénétration de l'oxygène dans le zirconium (charge : 50 g).

microdureté ne varie pas linéairement avec la concentration en oxygène [([3]), ([4])]. La courbe de dureté obtenue ne donne donc pas une image exacte du gradient de concentration en oxygène dissous dans le métal au cours de l'oxydation. De plus, pour des durées d'oxydation importantes, la courbe de microdureté, dans la zone sous-jacente à l'oxyde, présente des paliers [([5]), ([6]), ([7])]. La question se pose alors de savoir si ces paliers de dureté correspondent à des paliers de concentration en oxygène et

par suite, s'il existe une relation biunivoque et unique entre la teneur en oxygène et la valeur de la microdureté, quelles que soient les conditions d'oxydation.

Nous avons soumis des échantillons de zirconium à des essais d'oxydation respectivement à 750°C pendant 450 h et à 850°C pendant 400 h dans l'oxygène pur sous pression atmosphérique. Nous avons observé effectivement la présence d'un palier de dureté pour chaque série d'essais (*fig.* 1), celui obtenu à 850°C étant le plus prononcé; ce sont donc ces conditions que nous avons choisies pour une étude plus détaillée.

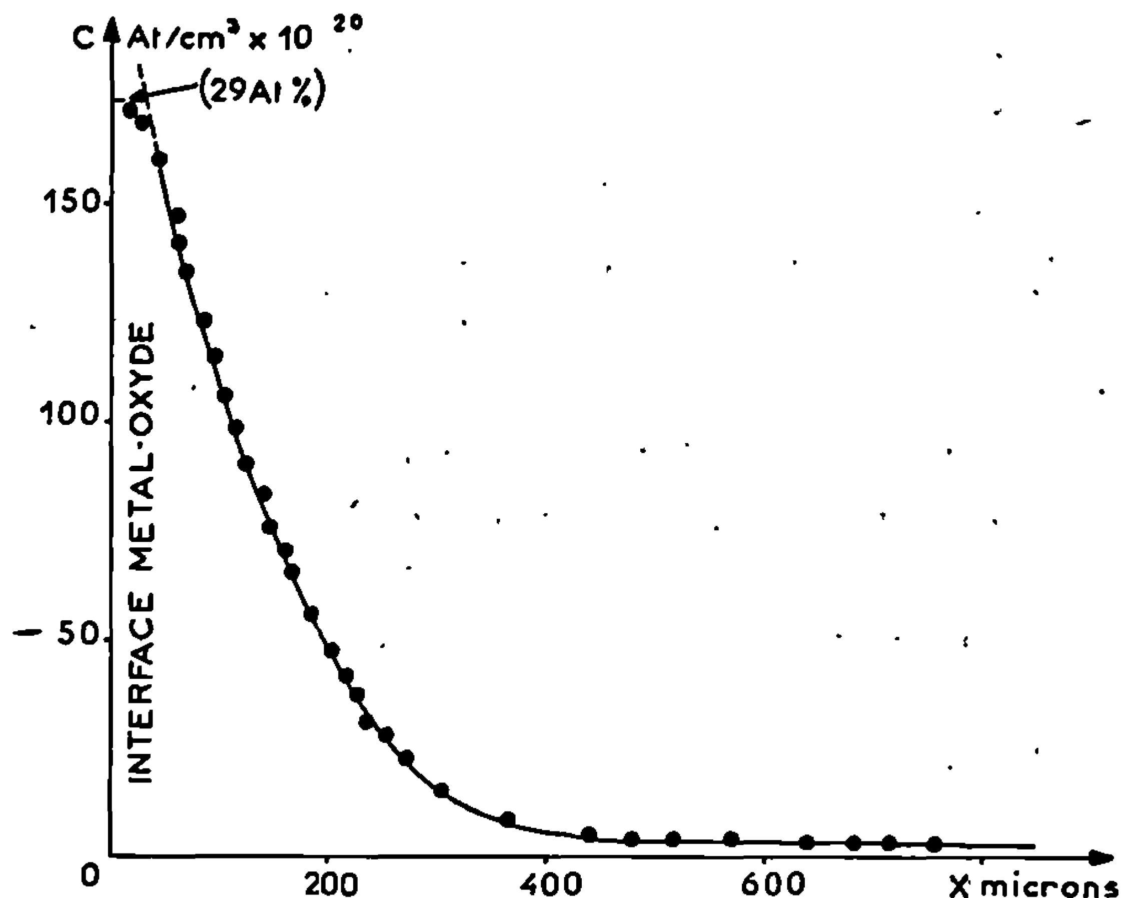


Fig. 2. — Courbe de pénétration de l'oxygène établie à l'aide de la réaction nucléaire $^{16}O\ (d, p)^{17}O^*$ ($E_d = 900$ keV), comparée à une courbe calculée (fonction erreur complément). Échantillon de zirconium oxydé 400 h à 850°C.

Nous avons ensuite, sur des sections polies, étudié à l'aide d'un microanalyseur à sonde électronique, le rayonnement d'émission X des raies K_{α_1} de l'oxygène et L_{α_1} du zirconium en fonction de la profondeur de pénétration de l'oxygène dans la solution solide : il n'apparaît aucun palier dans la variation de concentration en oxygène en fonction de la profondeur. Nos résultats basés sur le dosage ponctuel à diverses profondeurs à la fois de l'oxygène et du zirconium, sont en accord avec ceux obtenus récemment par la même méthode appliquée à la seule analyse du zirconium par Ericsson, Östberg et Lehtinen [8].

La précision de ces dosages est faible; aussi pour tirer des conclusions définitives avons-nous été amenés à appliquer à ce problème la méthode d'analyse par observation de la réaction nucléaire $^{16}O\ (d, p)^{17}O^*$, qui, vu sa haute précision semblait ici bien adaptée. Les résultats obtenus (*fig.* 2) à l'aide de cette technique décrite dans une récente publication [3], montrent qu'il n'y a pas de palier de concentration dans la zone où l'on observe un palier de dureté (précision des mesures meilleure que 2 %).

A partir des figures 1 et 2, il est facile de représenter graphiquement la variation de la dureté en fonction de la concentration en oxygène (*fig.* 3). L'allure de cette courbe, en bon accord avec celles obtenues par Dubertret et coll. ([2]) et par Ericsson et coll. ([8]) montre qu'il n'y a pas de relation simple entre la dureté et la concentration en oxygène. On remarque en outre que les valeurs de dureté mesurées par les divers auteurs sont sensiblement différentes. Or les conditions d'oxydation (durée et température d'essai) varient d'une expérience à l'autre : ceci suggère que la dureté ne dépendrait pas seulement de la concentration en oxygène dissous, mais aussi des conditions du traitement thermique.

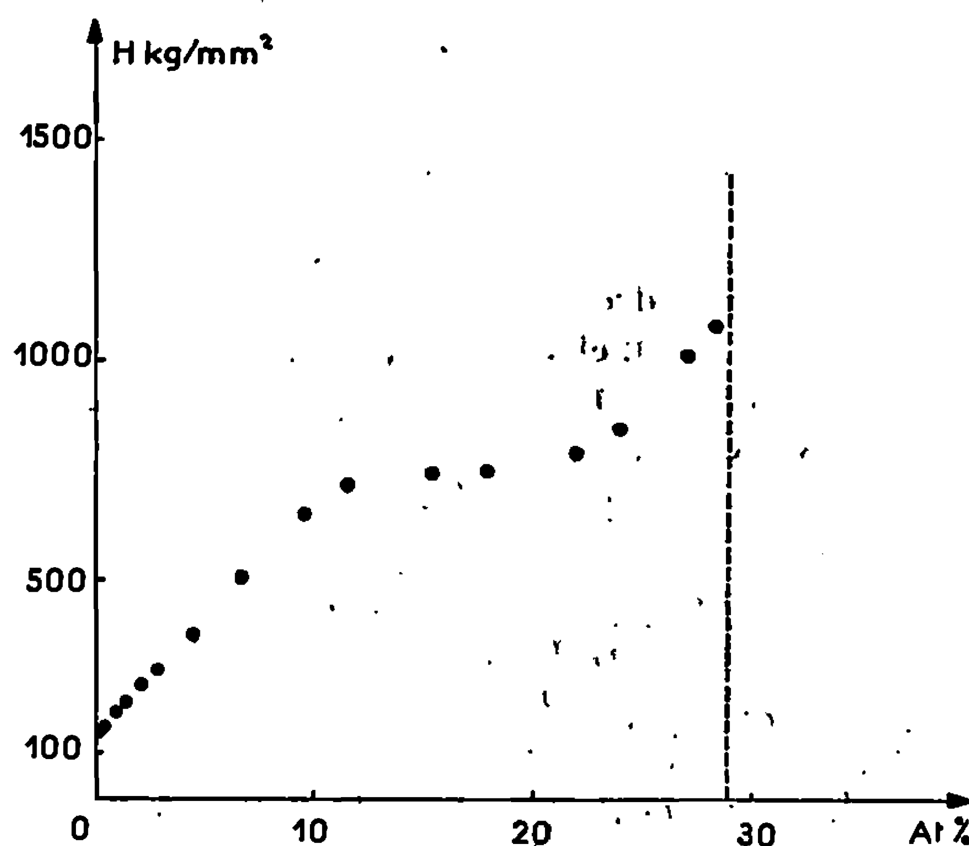


Fig. 3. — Relation entre la microdureté et la concentration en oxygène dissous dans le zirconium, tirée des figures 1 et 2.

Östberg a proposé, pour interpréter un tel palier de dureté, l'existence d'une distribution ordonnée de l'oxygène dans les sites octaédriques de la maille hexagonale du zirconium correspondant à Zr_3O ([9]). Nous remarquons que le palier de dureté est situé dans le domaine de concentration compris entre 14 et 20 at % d'oxygène, ce qui correspond aux formules approximatives Zr_6O et Zr_4O. L'existence de ce palier de microdureté n'est donc pas liée à celle de la surstructure Zr_3O.

Nous avons tenté d'interpréter la courbe de la figure 2 en supposant qu'à partir d'une certaine distance de l'interface métal-oxyde x_1, le coefficient de diffusion D de l'oxygène dans le zirconium est constant. Nous avons utilisé la formule établie avec cette hypothèse, dans la référence ([3]) :

$$\frac{C(x) - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{\operatorname{erfc} \dfrac{x + x_0}{2\sqrt{Dt}}}{\operatorname{erfc} \dfrac{x_0 + x_1}{2\sqrt{Dt}}},$$

avec les valeurs suivantes :

$$C_0 = 3.10^{20}\ \text{at/cm}^3; \quad x_0 = 30\,\mu;$$
$$C_1 = 160.10^{20}\ \text{at/cm}^3; \quad x_1 = 40\,\mu;$$
$$\sqrt{Dt} = 120\,\mu, \quad \text{c'est à dire} \quad D = 10^{-10}\ \text{cm}^2/\text{s}.$$

On sonstate, que pour une profondeur supérieure à 40 μ, les points expérimentaux se placent sur cette courbe avec une bonne précision. Il n'en est pas de même pour les points situés entre l'interface métal-oxyde et la profondeur de 40 μ. Une telle caractéristique a déjà été observée par certains d'entre nous (3) pour un essai d'oxydation de 24 h à 750°C et a été interprétée en supposant que le coefficient de diffusion augmente lorsque l'on approche de la concentration à saturation de l'oxygène dans le zirconium.

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) Travail effectué dans le cadre de la R. C. P. n° 69 du C. N. R. S.

(2) A. Dubertret, J. Debuigne et P. Lehr, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1571.
(3) G. Amsel, G. Béranger, B. de Gélas et P. Lacombe, *J. Appl. Phys.*, avril 1968.
(4) G. Béranger, *Thèse*, Paris, 1967.
(5) J. Debuigne, *Thèse*, Paris, 1966;, *Mét. Corr. Ind.*, 43, 1967, 89, p. 186 et 235.
(6) R. Darras, H. Loriers et P. Bacque, *J. Mat. Nucl.*, 17, 1965, p. 79.
(7) G. R. Wallwork, W. W. Smeltzer et C. J. Rosa, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 409.
(8) T. Ericsson, G. Östberg et B. Lehtinen, *J. Nucl. Mat.*, 25, 1968, p. 322.
(9) G. Östberg, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 947.

(*Groupe de Physique du Solide de l'École Normale Supérieure,*
Tour 23, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e
et *Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris,*
Laboratoire associé au C. N. R. S., n° 78,
60, *boulevard Saint-Michel, Paris,* 6e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Paramètres et groupes spatiaux de parahalogénophénols.* Note (*) de M. **Pierre Michel** et Mme **Monique Perrin**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de iodo-4 phénol et bromo-4 phénol appartiennent au système quadratique tandis que le fluoro-4 phénol est rhomboédrique. On donne les valeurs des paramètres des mailles et les groupes spatiaux de ces composés.

Une étude d'ensemble des phénols substitués en para du groupe OH, notamment de l'isopropyl-4 phénol, nous a conduits à considérer les parahalogénophénols. La détermination des structures de ces composés présente un certain intérêt pour le cristallographe qui essaie de relier de façon plus précise les caractéristiques structurales avec les propriétés chimiques ou physicochimiques. Il est intéressant de considérer les différences apportées par un substituant halogéné de rayon atomique croissant, de même que celles dues au remplacement d'un halogène par un substituant organique d'encombrement voisin.

Nous donnerons ici les paramètres et groupes spatiaux des iodo-4 phénol, bromo-4 phénol et fluoro-4 phénol. Le chloro-4 phénol, qui présente deux variétés polymorphes, sera étudié ultérieurement.

Les cristaux de iodo-4 phénol (F 92°C) s'obtiennent à partir de solutions saturées : en utilisant le benzène comme solvant on obtient de petits octaèdres tandis que le chloroforme fait apparaître des plaquettes allongées suivant l'axe A_1. Ces dernières, examinées au microscope polarisant, montrent un caractère uniaxe positif. Les clichés de Weissenberg et de Buerger, à partir de monocristaux placés dans des tubes de Lindemann, conduisent aux résultats suivants :

$$a = 15,96 \pm 0,03 \text{ Å}, \qquad c = 10,50 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

Groupe spatial : $I\,4_1/a$.

La masse spécifique mesurée par la méthode du flacon est égale à 2,13 g/cm³ à 25°C, ce qui correspond à 16 molécules par maille.

Le bromo-4 phénol (F 64,5°C) donne des résultats très voisins. Les cristaux obtenus à partir de bain fondu présentent un faciès octaédrique, ceux donnés par des solutions saturées dans l'alcool sont tabulaires.

Contrairement aux cristaux obtenus à partir du iodo-4 phénol, les plaquettes sont perpendiculaires à l'axe quaternaire. Nous avons retrouvé le caractère uniaxe positif de ce composé déjà signalé par F. Grünling (¹) ainsi que la classe $4/m$ donnée par Groth (²). Nos résultats sont :

$$a = 15,74 \pm 0,03 \text{ Å}, \qquad c = 10,11 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

Masse spécifique mesurée : 1,78 g/cm³ à 25°C; $Z = 16$.
Groupe spatial : $I\,4_1/a$.

Le fluoro-4 phénol (F 45°C) cristallise en aiguilles dans le chloroforme et le benzène. Les cristaux sont uniaxes positifs. Les clichés de rayons X conduisent à une maille rhomboédrique de paramètres :

$$a = 13,54 \pm 0,02 \text{ Å}, \qquad \alpha = 118^\circ 10' \pm 30'.$$

Le nombre de molécules dans cette maille est égal à 6 étant donné la valeur de la masse spécifique mesurée : 1,31 g/cm³ à 25°C.

Le groupe de symétrie obtenu à partir des extinctions systématiques est $R\bar{3}m$.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(¹) F. Grünling, *Zeits. Kr.*, 7, p. 582.

(²) P. Groth, *Chemische, Krystallographie*, Verlag Von Whilhelm, Englemann, 4, 1917, p. 93.

(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau composé du germanium et de l'uranium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Legros** et **Émile Masdupuy** [1], présentée par M. Georges Chaudron.

Par action de l'acétate d'uranyle sur une solution aqueuse de dioxyde de germanium est préparé un nouveau composé du germanium et de l'uranium auquel semble pouvoir être attribuée la formule d'un orthogermanate acide d'uranyle $(UO_2OH)_2H_2GeO_4$.

Le seul composé du germanium et de l'uranium connu jusqu'à ce jour était l'orthogermanate $UGeO_4$, dans lequel l'uranium se trouve au degré d'oxydation + IV. A. Durif [2] l'a obtenu sous la forme scheelite (α-$UGeO_4$) par chauffage à 1050°C d'un mélange équimolaire des deux dioxydes GeO_2 et UO_2, tandis que von C. Keller [3] le préparait sous la forme zircon (β-$UGeO_4$) par chauffage d'un mélange des mêmes dioxydes en présence d'eau, en autoclave vers 230-240°C. Il nous a paru possible, en choisissant convenablement les produits de départ et les conditions de la préparation, d'obtenir des composés des deux éléments dans lesquels l'uranium se trouverait au degré d'oxydation + VI, qui est courant pour ce métal.

Nous avons, en premier lieu, tenté l'action de l'acétate d'uranyle $UO_2(CH_3COO)_2$, $2\,H_2O$ sur le dioxyde de germanium en solution aqueuse. Dans une solution aqueuse saturée de GeO_2, nous avons dissous des quantités d'acétate d'uranyle telles que le rapport nombre d'ions-gramme de UO_2^{2+}/nombre de moles de GeO_2 égale un nombre simple déterminé. Le liquide obtenu, généralement un peu trouble, était filtré, et le filtrat additionné de trois fois son volume d'éthanol. Nous obtenions ainsi un précipité jaune pâle, alors qu'il ne s'en forme aucun lorsqu'on additionne d'éthanol une solution aqueuse, soit de GeO_2, soit d'acétate d'uranyle. Ce précipité, que l'étude aux rayons X montre être amorphe, est difficile à filtrer et à laver, et sa composition n'est pas constante. Mais, maintenu pendant une dizaine d'heures au contact de ses eaux-mères bouillant à reflux, il se transforme en un produit jaune franc, bien cristallisé, facile à séparer, que nous lavions à l'alcool, puis séchions à l'étuve à une température légèrement supérieure à 100°C. La préparation doit être effectuée à une lumière faible, une lumière trop vive entraînant en présence d'eau une réduction partielle du cation uranyle, ce qui se traduit par un noircissement du précipité. Ce dernier, une fois sec, est insensible à l'action de la lumière.

Le diagramme de poudre du corps obtenu est différent de celui des produits de départ, et aussi de ceux des deux formes connues de l'orthogermanate d'uranium. Nous espérons pouvoir en donner bientôt l'interprétation.

En vue de son analyse, le produit préparé était chauffé à l'air entre 800 et 900°C, ce qui le transforme, comme nous l'avons vérifié par diffraction de rayons X, en un mélange des oxydes GeO_2 et U_3O_8. Une attaque de ce mélange par l'acide nitrique concentré permet de dissoudre l'oxyde d'uranium. GeO_2 demeure inaltéré, et peut être pesé. L'uranium est dosé, à partir de la solution nitrique obtenue, par gravimétrie de son oxinate, suivant la méthode préconisée par Claassen et Visser ([4]).

Les résultats de l'analyse de quelques-uns de nos produits, préparés à partir de proportions différentes de GeO_2 et d'acétate d'uranyle, figurent dans le tableau suivant :

Proportions de départ : $\frac{UO_2^{2+}}{GeO_2}$.	Composition du résidu de la calcination.		Rapport atomique $\frac{U}{Ge}$.
	GeO_2 (%).	U_3O_8 (%).	
0,5	15,70	84,25	2,00
0,5	16,56	83,40	1,87
0,5	16,40	83,57	1,90
1	15,74	84,21	1,99
1	15,87	84,06	1,97
1	15,70	84,26	2,00
2	15,75	84,19	1,99
2	15,58	84,40	2,01
2	15,67	84,29	2,00

Dans tous les cas où, pour les produits de départ, le rapport nombre d'ions-gramme UO_2^{2+}/nombre de moles de GeO_2 égale, soit 1, soit 2, le rapport des nombres d'atomes-gramme U/Ge dans le corps préparé est pratiquement égal à 2.

Le comportement de ce corps, lorsqu'on élève sa température, a été étudié par thermogravimétrie, à l'air ou en atmosphère inerte, les résultats obtenus étant d'ailleurs les mêmes dans les deux cas. Une première perte de masse, due au départ d'eau diversement liée, variant suivant les échantillons de 0,8 à 1,3 %, et dont la vitesse est maximale à 100°C, se produit lentement jusque vers 200°C. Une deuxième perte de masse, de 5,1 à 5,2 %, et dont la vitesse est maximale vers 400°C, correspond à la décomposition thermique du produit en un mélange de dioxyde de germanium, cristallisé, et de trioxyde d'uranium, amorphe. Une troisième perte de masse, qui commence vers 650°C, et dont la vitesse est maximale à 750°C, correspond à la transformation bien connue de UO_3 en U_3O_8.

La nature du réactif précipitant, alcool ou acétone, est sans influence sur la composition et les propriétés du corps préparé.

Compte tenu de l'existence du cation $(UO_2OH)_2^{2+}$, qui se forme en particulier lors de l'hydrolyse de l'ion uranyle, des résultats de nos analyses et de l'étude thermogravimétrique du produit que nous avons obtenu, nous proposons pour celui-ci la formule $(UO_2OH)_2H_2GeO_4$, analogue à celle

des germanates de strontium ou de baryum étudiés par Nowotny et Szekely ([5]). Sa décomposition thermique s'effectuerait suivant la réaction :



$$(UO_2OH)_2H_2GeO_4 \rightarrow GeO_2 + 2\,UO_3 + 2\,H_2O,$$

qui indique une perte théorique de masse de 5,05 % par départ d'eau, très voisine de celle que nous avons observée.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Renée Legros.

([2]) A. Durif, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 533.

([3]) von C. Keller, *Nukleonik*, 5, 1963, p. 41.

([4]) A. Claassen et J. Visser, *Rec. Trav. chim.*, 65, 1946, p. 211.

([5]) H. Nowotny et G. Szekely, *Monatsh.*, 83, 1952, p. 568.

(Faculté des Sciences de Toulouse, Département de Chimie inorganique, 38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la thermolyse des iodures de cadmium.* Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Daniel Groult**, présentée par M. Georges Champetier.

Cette étude a porté sur l'iodure neutre $CdI_2\alpha$, « R. P. », l'hydroxyde $Cd(OH)_2\beta$, les sels basiques $Cd_4(OH)_6I_2$, $Cd_7(OH)_{10}I_4$, $Cd_3(OH)_4I_2$ et CdOHI [1]. Ce dernier peut se présenter sous deux formes, la première a été précédemment décrite [1]; la deuxième, récemment obtenue par action à 25°C de l'oxyde sur les solutions d'iodure, est caractérisée par les distances interréticulaires suivantes :

6,49 (20); 4,89 (15); 4,77 (2); 4,62 (2); 4,45 (5); 3,732 (2); 3,432 (20); 3,256 (15); 3,212 (5); 3,154 (10); 3,099 (100); 3,000 (2); 2,973 (1); 2,952 (10); 2,907 (10); 2,867 (2); 2,774 (2); 2,686 (5); 2,513 (20); 2,483 (15); 2,323 (15); 2,295 (5); 2,161 (20); 2,093 (15); 2,074 (2); 2,028 (5); 1,942 (5); 1,900 (25); 1,868 (10); 1,795 (2); 1,789 (1); 1,759 (1); 1,749 (1); 1,634 (2); 1,600 (5); 1,584 (1); 1,564 (5); 1,492 (2); 1,452 (2); 1,444 (2); 1,426 (2); 1,412 (2).

Les thermolyses à température ascendante ont été suivies par analyses thermogravimétriques (A. T. G.) et par analyses thermiques différentielles (A. T. D.) à l'aide d'une thermobalance « Adamel » et d'un appareillage « Linseis ». Elles ont été effectuées de 25 à 900°C, généralement sur 0,4 g de substance, à la vitesse de 300°C/h, à l'air et sous courant de 3 l/h d'azote ou d'oxygène. Nous reproduisons sur les figures 1 et 2, à titre d'exemple, les courbes d'A. T. G. et d'A. T. D. relatives aux essais effectués en atmosphère d'oxygène.

Les résidus des thermolyses interrompues à diverses températures ont été soumis à des examens röntgénographiques et chimiques.

A température ascendante, quelle que soit l'atmosphère, les thermogrammes montrent que l'*iodure neutre* est stable jusqu'à sa température de fusion, accusée sur les courbes d'A. T. D. par un pic endothermique maximal à 382°C ± 2°C.

Au-dessus de 400°C, sous courant d'azote, le sel s'évapore rapidement avec une dérive endothermique d'autant plus marquée que la température est plus élevée. L'iodure disparaît complètement vers 720°C avant que le point d'ébullition ne soit atteint. En utilisant exceptionnellement la quantité maximale imposée par l'appareillage, soit 1,4 g, la courbe d'A. T.D. se termine abruptement à 752°C.

Sous courant d'oxygène, la réaction suivante est prépondérante



$$CdI_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow CdO + I_2.$$

Les thermogrammes indiquent à 760°C des pertes totales variant de 80 à 90 %. Le pseudopalier situé vers 560°C semble dû à la formation d'une pellicule d'oxyde rompue, au-dessus de 700°C, par l'ébullition de l'iodure;

celle-ci se manifeste par un pic situé à 756°C ([2]) sur les diagrammes d'A. T. D.

De 400 à 740°C, la décomposition est sensiblement athermique, ce qui peut s'expliquer si l'effet endothermique dû à l'évaporation se trouve compensé par l'effet exothermique dû à l'oxydation. Celui-ci apparaît, maximal à 540°C, si l'on opère à la vitesse de 1200°C/h.

Dans l'air, la courbe d'A. T. D. a même allure que celle obtenue sous azote. L'oxydation se produit, mais la vitesse d'évaporation reste suffisante pour que tout l'iodure ait disparu dès 700°C.

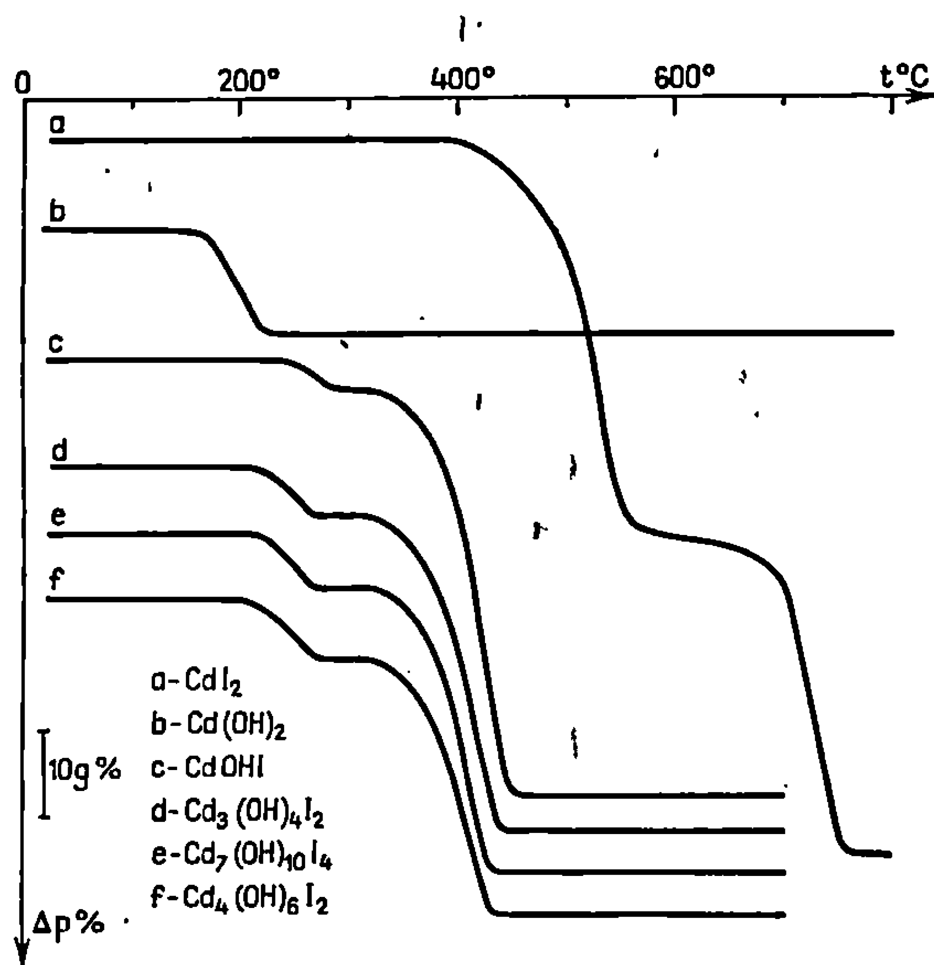


Fig. 1.

La thermolyse des *composés hydroxylés* comporte en premier lieu, au-dessus de 160°C, une déshydratation qui est à peu près la même quelle que soit l'atmosphère : air, courant d'azote ou d'oxygène. Elle dépend essentiellement de la nature des composés et ne présente qu'une étape, en ce qui concerne $Cd(OH)_2$ et CdOHI, deux pour les autres sels basiques.

L'*hydroxyde* $Cd(OH)_2$ préparé suivant la méthode de De Schulten, pulvérisé, se déshydrate en majeure partie de 160 à 225°C, les dernières traces d'eau n'étant éliminées que vers 350°C. La perte pondérale à cette température, de 12,23 %, est très voisine de la valeur théorique 12,30 correspondant à la formation de l'oxyde CdO. Cette décomposition se traduit en A. T. D. par un effet endothermique maximal à 240°C ([3]).

Quelle que soit sa forme cristalline, l'*iodure basique* CdOHI est stable jusqu'à 240°C et se déshydrate ensuite suivant la réaction



$$2\,CdOHI \rightarrow CdO + CdI_2 + H_2O.$$

Les radiogrammes révèlent en effet à 290°C un mélange de CdO et CdI_2; la perte observée est de 3,50 %, la valeur calculée de 3,51.

Cette déshydratation, accusée par un pic endothermique culminant à 280°C, se produit donc à une température supérieure de 40°C à celle de l'hydroxyde, où seuls les radicaux OH sont liés aux atomes de cadmium.

Les thermogrammes indiquent pour les *sels les plus basiques* une décomposition s'effectuant de 215 à 275°C. Les pertes de masse observées sont respectivement de 5,44, 6,14, et 6,67 % pour $Cd_3(OH)_4I_2$, $Cd_7(OH)_{10}I_4$

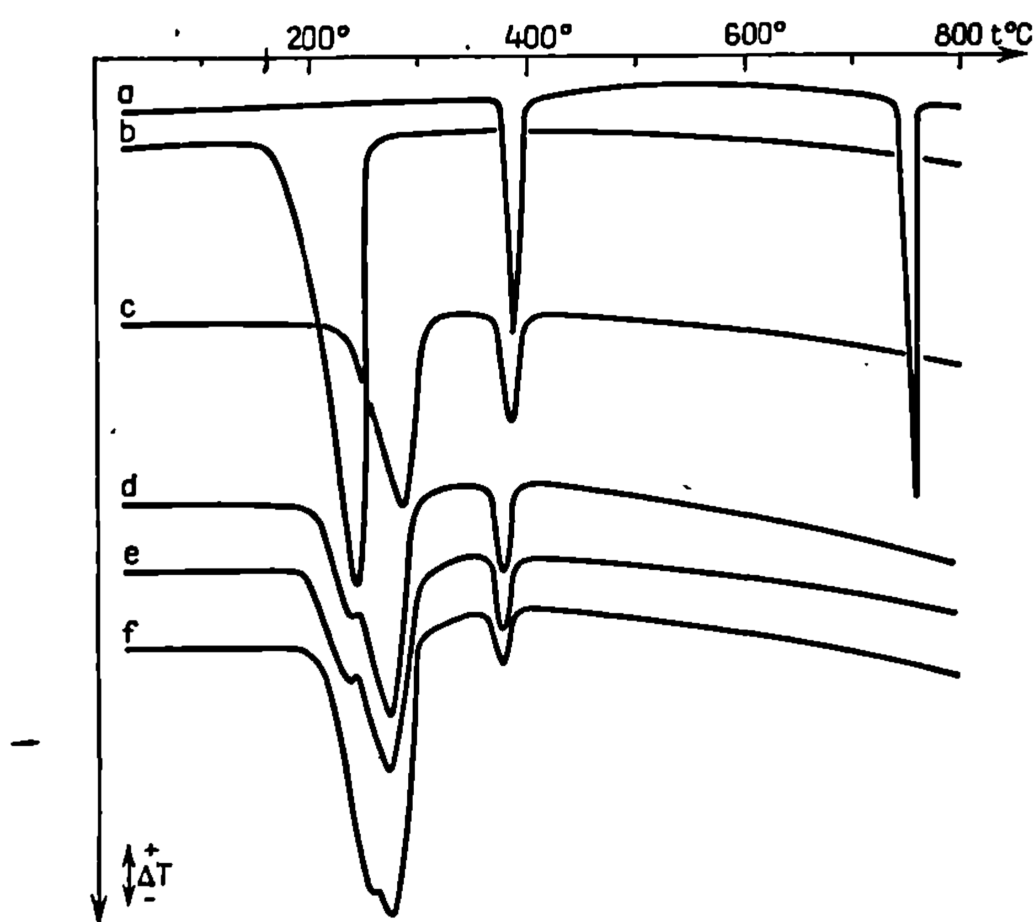
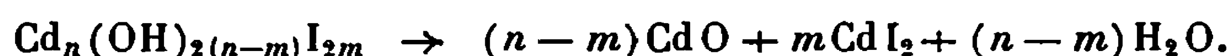


Fig. 2.

et $Cd_4(OH)_6I_2$ en très bon accord avec les valeurs 5,46, 6,15, 6,71 calculées d'après la réaction



$$Cd_n(OH)_{2(n-m)}I_{2m} \rightarrow (n-m)CdO + mCdI_2 + (n-m)H_2O.$$

Les diagrammes d'A. T. D. laissent apparaître une déshydratation plus complexe. Ils présentent en effet deux pics endothermiques situés respectivement à 235 et 274°C pour $Cd_3(OH)_4I_2$ et $Cd_7(OH)_{10}I_4$, à 256 et 274°C pour $Cd_4(OH)_6I_2$.

Les examens radiocristallographiques montrent que le sel initial ne disparaît qu'à 260°C; au spectre de CdO se juxtaposent les raies les plus intenses de l'iodure préparé à 25°C. Par ailleurs, les résultats analytiques relatifs aux résidus obtenus à cette température, exprimés en ions-g Cd^{++} et I^- pour 100 g se placent sur le segment de droite joignant les points représentatifs de CdOHI et CdO.

La déshydratation des hydroxyiodures, autres que CdOHI, présente donc l'étape intermédiaire :



$$Cd_n(OH)_{2(n-m)}I_{2m} \rightarrow 2mCdOHI + (n-2m)CdO + (n-2m)H_2O.$$

Les pics correspondants, situés à 235 et 256°C, sont mal résolus, le sel formé se décomposant très rapidement à ces températures.

Au-dessus de 290°C, tous les iodures basiques sont transformés en un mélange de CdO et CdI_2. Étant donné la stabilité de l'oxyde, les thermolyses deviennent semblables à celles de l'iodure neutre; elles ne dépendent que du milieu dans lequel elles se produisent.

En atmosphère d'azote, l'évaporation s'effectue de 370 à 575°C pour CdOHI et de 360 à 560°C pour les autres sels.

Sous courant d'oxygène, l'oxydation de l'iodure est totale, les pertes de masse observées 50,0, 41,6, 38,7 et 36,1 % correspondent aux valeurs théoriques 49,90, 41,55, 38,63 et 36,23.

A l'air, on observe des résultats voisins 42,6, 39,0 et 36,3 pour les trois sels les plus basiques. En ce qui concerne CdOHI, l'évaporation reste importante et la perte de masse varie suivant les essais de 57,4 à 59,4 %. Un point d'inflexion, vers 410°C, semble correspondre au changement d'état de CdI_2, plus rapidement décomposé à l'état liquide qu'à l'état solide.

L'évolution de la température des pics de fusion, soit de 384°C pour CdI_2 et CdOHI, à 374°C pour les composés plus basiques, peut s'interpréter par un effet de solubilité de l'oxyde dans l'iodure neutre.

Les pics d'ébullition ne se produisent plus, l'iodure ayant disparu avant qu'ils ne soient atteints.

La stabilité thermique des composés $Cd(OH)_2$, $Cd_4(OH)_6I_2$, $Cd_7(OH)_{10}I_4$, $Cd_3(OH)_4I_2$, CdOHI et CdI_2 croît donc suivant la substitution progressive de l'iode aux radicaux OH de l'hydroxyde; cette classification justifie l'apparition intermédiaire de CdOHI dans la décomposition des sels les plus basiques après départ des hydroxyles les moins fortement liés et la formation ultérieure de CdI_2. Il s'ensuit qu'après déshydratation totale, l'oxyde toujours présent étant chimiquement inerte, la thermolyse des sels basiques est analogue à celle de l'iodure neutre, caractérisé par sa volatilité et sa facile oxydation.

(*) Séance du 24 juin 1968.

(1) *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 715.

(2) Suivant les auteurs, le point d'ébullition de l'iodure varie de 700 à 796°C.

(3) En bon accord avec les résultats donnés par O. K. Srivastava et E. A. Secco, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 1375.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles pérovskites ternaires contenant du rhénium pentavalent.* Note (*) de MM. **Gilbert Baud** et **Michel Capestan**, présentée par M. Georges Champetier.

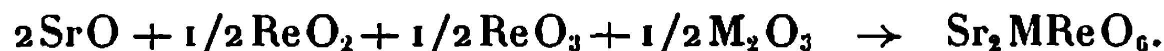
Nous avons préparé une série de composés de formule $Sr_2M^{III}Re^{V}O_6$ (M^{III} = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb) qui cristallisent tous dans le type pérovskite ordonnée, groupe spacial F *m* 3 *m*. La paramètre de maille est une fonction linéaire de la distance anion-cation $(M^{III}—O)_6$.

Depuis quelques années de très nombreux travaux ont été publiés concernant des pérovskites ternaires du type $A_2BB'O_6$ (A, cation occupant les sites de coordinence 12; B et B′, cations occupant les site de coordinence 6). En particulier, Ward et coll. [(1) à (4)] ont préparé une série de composés de type pérovskite contenant du rhénium aux degrés d'oxydation VII, VI et V avec un élément mono, di ou trivalent dans les sites octaédriques et un alcalinoterreux en position de coordinence 12. Dans le cadre d'une étude de composés oxygénés contenant du rhénium et un élément trivalent [(5) à (8)], nous avons repris l'étude amorcée par Ward et l'avons étendue à d'autres éléments trivalents occupant, soit des sites octaédriques, soit des sites de coordinence 12. Nous nous proposons d'étudier, d'une part les propriétés cristallographiques de ces composés, en nous basant sur les travaux de Poix (9) relatifs aux distances caractéristiques anions-cations à l'intérieur d'une maille pérovskite, d'autre part leurs propriétés magnétiques. Les résultats exposés dans la présente Note concernent des composés de formule $Sr_2M^{III}Re^{V}O_6$ (M^{III} = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb).

TABLEAU I.

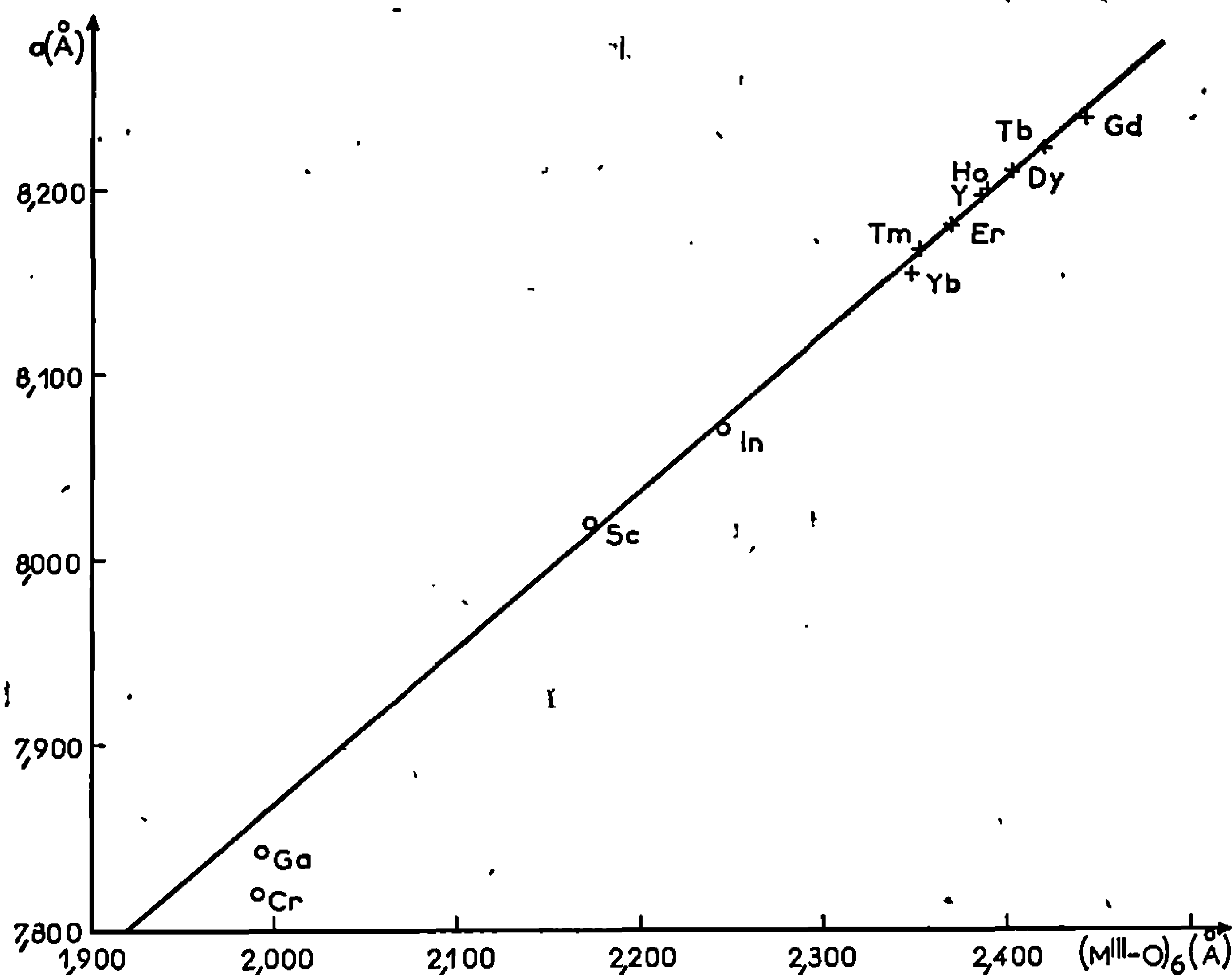
d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	*h k l.*	d_{calc} (Å).	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	*h k l.*	d_{calc} (Å).
4,72....	1	1 1 1	4,708	1,289....	19	6 2 0	1,289
4,07....	19	2 0 0	4,077	1,229....	2	6 2 2	1,229
2,882...	100	2 2 0	2,884	1,178....	5	4 4 4	1,177
2,460...	<1	3 1 1	2,459	1,131....	2	6 4 0	1,131
2,354...	1	2 2 2	2,354	1,090....	19	6 4 2	1,090
2,038...	33	4 0 0	2,039	1,019....	2	8 0 0	1,019
1,823...	11	4 2 0	1,823	0,9890...	3	6 4 4 / 8 2 0	0,9890
1,665...	47	4 2 2	1,665	0,9607...	11	8 2 2 / 6 6 0	0,9611
1,569...	1	5 1 1 / 3 3 3	1,569	0,9118...	6	8 4 0	0,9117
1,441...	17	4 4 0	1,442	0,8898...	3	8 4 2	0,8898
1,379...	<1	5 3 1	1,378	0,8692...	5	6 6 4	0,8693
1,360...	5	6 0 0 / 4 4 2	1,359				

Nous avons préparé ces composés par réaction dans l'état solide des différents oxydes suivant la réaction



$$2SrO + 1/2ReO_2 + 1/2ReO_3 + 1/2M_2O_3 \rightarrow Sr_2MReO_6.$$

Le mélange d'oxydes intimement broyé au mortier est pastillé sous une pression de 12 000 bar, puis chauffé en ampoules de quartz scellées sous vide. Les températures de chauffe adoptées sont 1000°C pour Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, 1100°C pour le composé contenant Gd. Pour obtenir



Courbe $a = f(M^{III}—O)_6$.
+ nos composés; O composés signalés par Ward (³).

des produits exempts d'impuretés un préchauffage de 2 h, suivi d'un nouveau broyage, puis d'un chauffage prolongé pendant 24 h, sont nécessaires. Tous les composés obtenus sont noirs et, excepté pour le gadolinium, ne laissent apparaître que les seules raies de diffraction X de la phase pérovskite. Les diffractogrammes X de tous ces composés sont semblables. Nous donnons dans le tableau I les distances interréticulaires observées et calculées pour l'un d'eux : Sr_2YbReO_6.

L'examen de ce diffractogramme X nous permet d'affirmer que ces composés sont des pérovskites ordonnées (paramètre double, nombre de molécules par maille $Z = 4$, groupe spacial F $m3m$.) Les raies de surstructure sont cependant assez faibles, ce qui peut s'expliquer d'une part par la faible différence des facteurs de structure des cations M^{III} et Re^{V} et, d'autre part par la possibilité d'un ordre partiel.

TABLEAU II.

Composé.	$a \pm 0{,}005$ (Å).	$(M^{III}—O)_6$ (Å).	$(Re^{V}—O)_6$ (Å).	t.
Sr_2GdReO_6	8,239	2,441	1,953	0,893
Sr_2TbReO_6	8,223	2,419	1,957	0,897
Sr_2DyReO_6	8,210	2,402	1,957	0,902
Sr_2HoReO_6	8,200	2,388	1,960	0,903
Sr_2YReO_6	8,197	2,385	1,959	0,904
Sr_2ErReO_6	8,181	2,369	1,955	0,908
Sr_2TmReO_6	8,167	2,351	1,957	0,911
Sr_2YbReO_6	8,155	2,347	1,947	0,914
Sr_2InReO_6 (*)	8,071	2,245	1,947	0,936
Sr_2ScReO_6 (*)	8,02	2,172	1,958	0,950
Sr_2GaReO_6 (*)	7,843	1,993	1,923	1,002
Sr_2CrReO_6 (*)	7,82	1,991	1,897	1,010

(*) Composés préparés par Ward (3).

Dans le tableau II, nous donnons pour chaque composé, le paramètre de maille, la distance anion-cation $(M^{III}—O)_6$ (valeurs données par Poix [(9), (10)], la distance anion-cation $(Re^{V}—O)_6$ calculée suivant la méthode de Poix (9) et le facteur de tolérance de Goldschmidt.

Deux constatations s'imposent :

— la valeur $t = 0{,}893$ semble être la valeur limite inférieure pour l'obtention d'une phase pérovskite (aucun composé de ce type n'ayant pu être préparé avec un cation plus volumineux que le gadolinium);

— la distance anion-cation $(Re—O)_6$ est sensiblement constante pour tous ces composés.

Si nous portons le paramètre a en fonction de la distance anion-cation $(M^{III}—O)_6$ (*figure*), nous constatons que tous les points sont sensiblement sur une droite d'ordonnée à l'origine 6,218 Å.

Or en adoptant la nomenclature :

$$\beta = (Sr—O)_{12} \quad [= 2{,}775\ \text{Å} \quad (9)],$$
$$\alpha_1 = (Re^{V}—O)_6,$$
$$\alpha_2 = (M^{III}—O)_6 \quad \text{(valeurs portées dans le tableau II)}$$

la relation établie par Poix (9) :

$$1{,}207\, a' = \alpha + \beta$$

(a', paramètre de la maille pérovskite simple) devient

$$\frac{1{,}207\, a}{2} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} + \beta$$

ou

$$a = 0{,}8285\,\alpha_2 + \underbrace{0{,}8285\,\alpha_1 + 1{,}657\,\beta}_{\text{ordonnée à l'origine}}$$

ce qui donne

$$\boxed{\alpha_1 = 1{,}955\ \text{Å}.}$$

L'étude, actuellement en cours, de composés contenant d'autres cations que le strontium en coordinence 12, nous permettra de préciser cette valeur.

Tous ces composés présentent des propriétés magnétiques dont l'étude s'avère particulièrement intéressante.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) A. W. Sleight et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1088.
(2) J. Longo et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2816.
(3) A. W. Sleight, J. Longo et R. Ward, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 245.
(4) L. Katz et R. Ward, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 205.
(5) G. Baud et M. Capestan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1966, p. 3608.
(6) G. Baud et M. Capestan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1967, p. 4685.
(7) G. Baud et M. Capestan, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 382.
(8) G. Baud et M. Capestan, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(9) P. Poix, *Bull. Soc. franç. Ceram.*, 72, 1966, p. 3.
(10) P. Poix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1085.

(*Laboratoire de Chimie minérale II,*
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

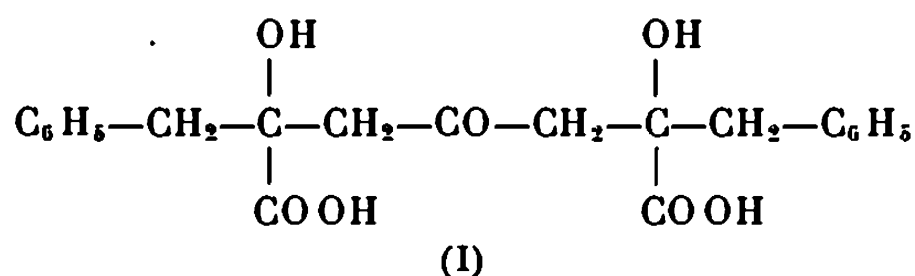
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis de méthylcétones β-carbonylées.* Note (*) de MM. **François Schon, Louis Jung et Paul Cordier**, présentée par M. Charles Dufraisse.

En milieu hydroéthanolique potassique à + 2°, l'acide phénylpyruvique se condense avec l'acétylacétone pour donner un composé d'addition équimoléculaire intermédiaire qui subit une dégradation baside suivie d'une fixation d'une nouvelle molécule d'acide α-cétonique avec formation d'un diacide; avec l'acétylacétate d'éthyle on obtient, dans les mêmes conditions opératoires, un composé d'addition équimoléculaire dont on isole l'acide δ-lactonique correspondant à côté d'un acide α-alcool γ-cétonique, résultant d'une hydrolyse suivie d'une décarboxylation.

Dans la ligne des travaux effectués sur l'étude du comportement de l'acide phénylpyruvique avec les cétones [(1) à (5)], nous nous sommes proposé d'examiner la réactivité de cet acide α-cétonique vis-à-vis de méthylcétones β-carbonylées : acétylacétone, acétylacétate d'éthyle (6).

1. Après une étude systématique il a été précisé que l'acide phénylpyruvique réagissait dans les proportions de 2 molécules pour une molécule d'acétylacétone en milieu hydroalcoolique sous une concentration de potasse libre d'environ 8,5 % à + 2°. Au bout de 10 jours, on constate une prise en masse du milieu. Le précipité, sel de potassium du composé issu de la condensation, isolé, lavé avec de l'éthanol absolu, se présente en longues aiguilles incolores. Après dissolution dans une faible quantité d'eau, la solution est versée dans un excès d'acide chlorhydrique dilué qui précipite l'acide correspondant; il est isolé par filtration, lavé et séché à 100°; Rdt 45 à 50 %.

Le composé obtenu F 212° répond analytiquement à la structure du diacide (I) : acide dibenzyl-2.6-dihydroxy-2.6 céto-4 heptanedioïque :



(I)

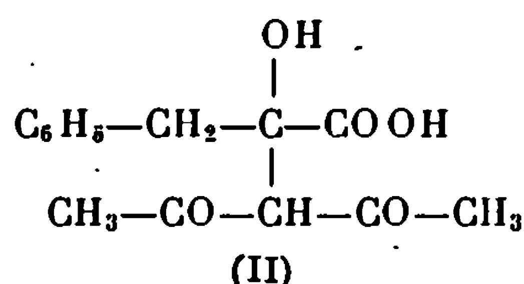
Analyse pour $C_{21}H_{22}O_7$, calculé %, C 65,27; H 5,74; trouvé %, C 65,25; H 5,79; P. M. (acidimétrie) : théorie, 386; trouvé, 387.

Soluble dans les solutions bicarbonatées, il se dissout également dans les liqueurs alcalines à froid et se décompose à chaud avec formation d'acide phénylpyruvique et d'acétone. Il est soluble dans l'éther, soluble à chaud dans l'éthanol.

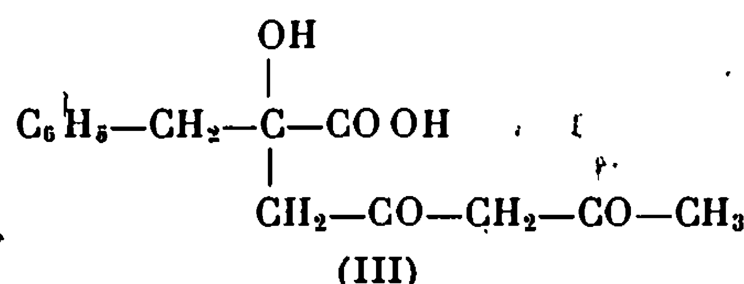
Le spectre infrarouge (KBr) met en évidence les bandes relatives aux OH alcooliques tertiaires liés (3 480 cm^{-1}), au carbonyle cétonique (1710 cm^{-1}), aux groupements carboxyliques (C=O à 1705 cm^{-1} et —COOH à 2 500-2 700 cm^{-1}).

Le spectre R. M. N. ($CDCl_3$) de l'ester diméthylique F 106°, obtenu par action du diazométhane sur le diacide, montre en particulier les signaux correspondants aux quatre groupements méthyléniques à 3,15, 3,09 et $2,99.10^{-6}$, et aux groupements OH à $2,85.10^{-6}$.

On peut supposer que l'acide phénylpyruvique se condense d'abord équimoléculairement avec l'acétylacétone pour donner, soit le composé (II), soit celui de structure (III) :

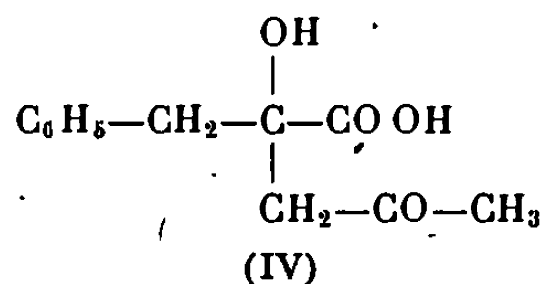


(II)



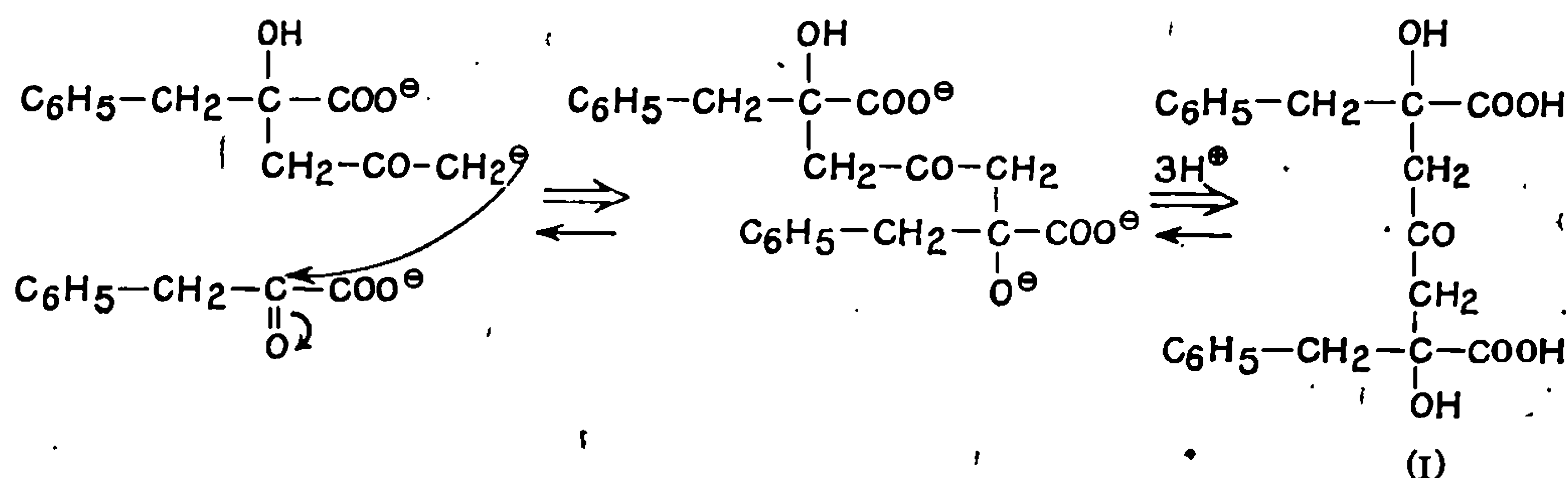
(III)

Sous l'action de l'alcalinité du milieu réactionnel, le composé (II) subirait une dégradation avec formation de l'acide benzyl-2 hydroxy-2 céto-4 pentanoïque (IV) antérieurement isolé et étudié par l'un de nous [1]. Cet acide se condenserait immédiatement avec une nouvelle molécule d'acide phénylpyruvique pour donner le diacide (I) :



(IV)

Cependant il ne nous a pas été possible d'isoler le diacide (I) au cours d'essais de réaction de l'acide α-alcool γ-cétonique (IV) avec l'acide phénylpyruvique, en milieu hydroalcoolique sous une concentration de potasse libre de 8,5 % à + 2°.



(I)

Il semble donc que le composé d'addition intermédiaire présente la structure (III); celui-ci subirait une décomposition baside avec production d'un carbanion qui réagirait sur le carbone du carbonyle cétonique d'une nouvelle molécule d'acide phénylpyruvique avec formation du diacide (I).

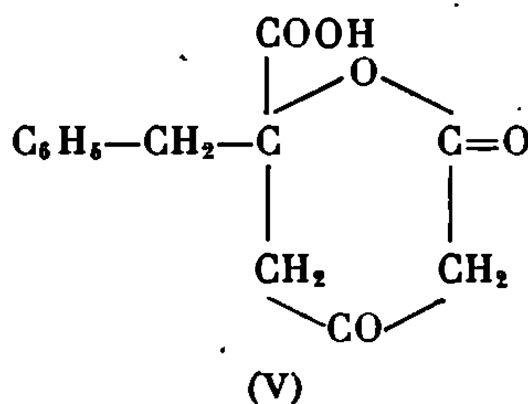
Nous avons caractérisé le groupement carbonyle par la formation de semicarbazone et de thiosemicarbazone.

Semicarbazone, F 148°; Analyse pour $C_{22}H_{25}O_7N_3$ cristallisant avec 1 H_2O, calculé %, C 57,26; H 5,90; N 9,11; trouvé %, C 57,35; H 5,97; N 8,92. P. M. (acidimétrie) : théorie, 461; trouvé, 462.

Thiosemicarbazone, $F_{déc}$ 212°; Analyse pour $C_{22}H_{25}O_6N_3S$, calculé %, C 57,51; H 5,48; N 9,15; trouvé %, C 57,29; H 5,64; N 9,12. P. M. (acidimétrie) : théorie, 459; trouvé, 460.

2. La condensation de l'acide phénylpyruvique avec l'acétylacétate d'éthyle est réalisée en milieu hydroalcoolique sous une concentration en potasse libre d'environ 8,5 % à + 2°. Au bout de 15 jours, on acidifie le milieu par un excès d'acide chlorhydrique dilué et procède à un épuisement par l'éther qui est séparé et traité par une solution bicarbonatée qui isole les composés acides. Après acidification de la liqueur alcaline on réalise à nouveau un épuisement éthéré. Le solvant, évaporé, laisse un résidu qui est traité par le chloroforme. On sépare ainsi une fraction insoluble (*a*); le filtrat chloroformique donne par concentration un composé cristallin (*b*).

Le corps (*a*) F 193° répond à la structure d'un acide δ-lactonique (V) : lactone de l'acide benzyl-2 hydroxy-2 céto-4 hexanedioïque :



(V)

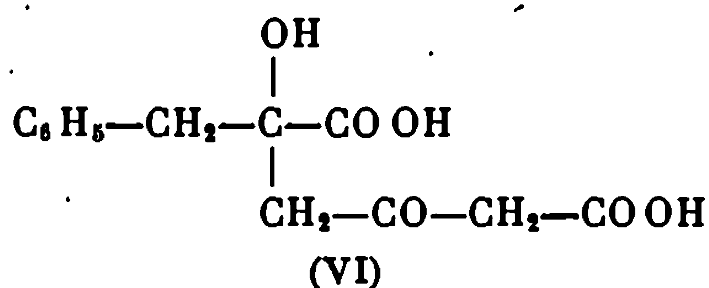
Analyse pour $C_{13}H_{12}O_5 + 1/2\ H_2O$: calculé %, C 60,69; H 5,09; trouvé %, C 60,90; H 5,57.

P. M. (produit séché à 100°) : théorie, 248,23; trouvé par acidimétrie directe : 246; par acidimétrie par retour : 248.

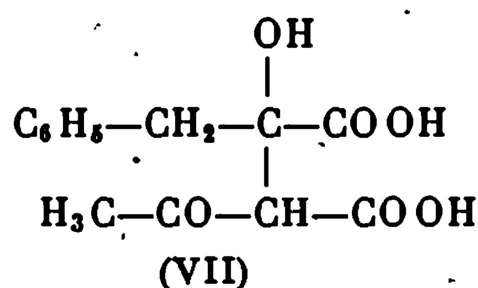
Les spectres infrarouge et de R. M. N. sont en accord avec la structure proposée.

Le corps (*b*) a été identifié à l'acide benzyl-2 hydroxy-2 céto-4 pentanoïque (IV) déjà décrit, F 104°.

On peut prévoir que la condensation de l'acide phénylpyruvique avec l'acétylacétate d'éthyle donne, après hydrolyse, un composé de structure (VI) ou (VII).



(VI)



(VII)

La formule (VI) est seule compatible avec la formation de l'acide δ-lactonique (V), l'acide α-alcool γ-cétonique (IV) pouvant résulter d'une décarboxylation de l'un des deux diacides (VI) ou (VII).

(*) Séance du 24 juin 1968.

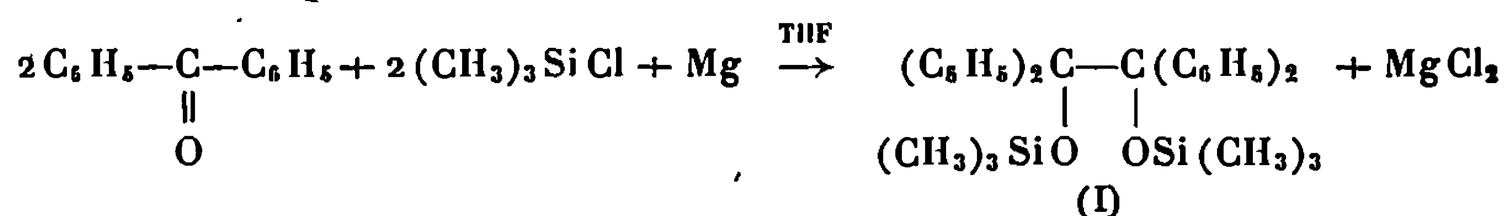
(1) P. Cordier, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 918.
(2) P. Cordier, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1440.
(3) P. Cordier, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 388.
(4) P. Cordier et S. Jung, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3199.
(5) S. Jung, L. Jung et P. Cordier, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1793.
(6) F. Schon, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1968.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie,*
2, *rue Saint-Georges, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de chlorosilanes sur le groupement carbonyle en présence de magnésium; obtention de nouveaux radicaux libres.* Note (*)
de MM. Raymond Calas, Norbert Duffaut, Mme Claude Biran, M. Paul Bourgeois, Mme Françoise Pisciotti et M. Jacques Dunogues, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs étudient l'action des chlorosilanes sur le groupement carbonyle en présence de magnésium. Dans le cas des cétones aromatiques qui fait l'objet de cette Note, la réaction, pratiquement univoque, conduit aux dérivés organosiliciés des pinacols correspondants. Cette méthode de préparation permet, dans le cas des diarylcétones, d'obtenir facilement des composés donnant, par chauffage, des radicaux libres colorés très stables en l'absence d'oxygène. Leur grande facilité d'accès leur confère un intérêt très net, notamment par rapport aux radicaux libres non siliciés de ce type déjà connus. Le triméthylchlorogermane donne dans les mêmes conditions, des réactions similaires.

Le triméthylchlorosilane réagit très facilement en présence de magnésium sur la benzophénone en solution dans divers solvants tels que le tétrahydrofuranne pour donner le tétraphénylbis(triméthylsiloxy)-1,2 éthane, avec un rendement de 90 % (1); l'emploi d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) ou de tétraméthylurée (TMU) en faible quantité facilite la réaction qui s'effectue suivant :



$$2\,C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + 2\,(CH_3)_3SiCl + Mg \xrightarrow{THF} \underset{(I)}{(C_6H_5)_2\underset{\underset{(CH_3)_3SiO}{|}}{C}-\underset{\underset{OSi(CH_3)_3}{|}}{C}(C_6H_5)_2} + MgCl_2$$

La réaction, très exothermique, s'amorce spontanément à froid et est achevée au reflux du solvant.

Le composé ainsi obtenu a été identifié par microanalyse élémentaire et recoupement de structure selon les deux voies suivantes :

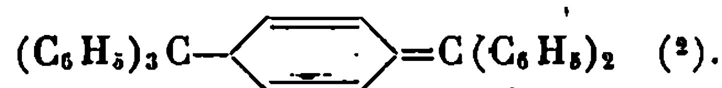
— Action du triméthylchlorosilane sur le benzopinacolate de magnésium.

— Action du triméthylchlorosilane sur le benzopinacol en présence d'une base tertiaire, dans le chloroforme, les solvants habituels ne permettant pas d'obtenir de bons résultats.

On le prépare aussi à partir du triméthylchlorosilane et de la benzophénone en présence de sodium.

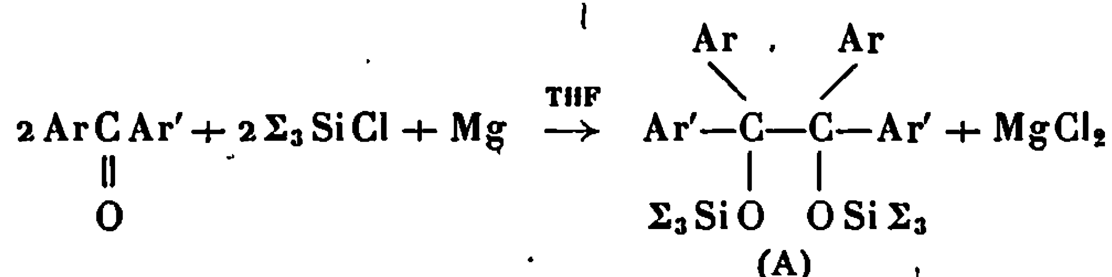
Le spectre R. M. N. montre que la structure de ce composé correspond bien à la formule (I) et non à une structure quinonique; il se différencie ainsi du dimère du radical triphénylméthyle de Gomberg qui n'est pas

l'hexaphényléthane comme on l'a cru longtemps, mais un composé de formule :



D'une manière générale, nous avons étudié l'action des triorganochlorosilanes sur les diarylcétones en présence de magnésium au sein de solvants tels que le THF et avec de faibles quantités de HMPT ou de TMU.

L'équation de la réaction est la suivante :



Après un temps de chauffage approprié, la réaction s'effectue avec de bons rendements.

Les produits obtenus sont rapportés dans le tableau ci-dessous. Par chauffage, les dérivés du type (A) donnent naissance à des composés colorés qui, selon toute vraisemblance, sont des radicaux libres de formule :



stabilisés par conjugaison.

Ar.	Ar'.	Σ.	Point de fusion (*) (°C).	Couleur des radicaux libres correspondants.
Phényl............	Phényl	CH_3	Vers 158	Rouge
»	»	C_2H_5	» 130	»
»	»	C_3H_7	» 125	»
»	»	C_6H_5	» 210	»
Phénanthryl-9.....	»	CH_3	» 225	Vert pâle
Naphtyl-2.........	»	»	» 165	Vert
Naphtyl-1.........	»	»	» 162	Bleu
Phényl-4 phényl...	»	»	» 150	Lilas

(*) Les points de fusion indiqués sont des points de fusion instantanée dont l'appréciation varie avec l'opérateur, la fusion s'accompagnant de réactions de scission et de dégradation.

1° *Influence des substituants* Σ. — ($Ar = Ar' = C_6H_5$). La facilité d'obtention des radicaux libres augmente avec l'encombrement stérique des groupements Σ. En effet, dans la série des dérivés de la benzophénone, le taux de scission est suffisant pour que la coloration apparaisse, en solution benzénique, vers 80° pour $\Sigma = CH_3$, mais à 60° seulement pour $\Sigma = C_2H_5$.

Les composés de cette série ont des bandes d'absorption ultraviolette voisines : la nature des substituants du silicium joue donc un rôle secondaire en ce qui concerne l'effet bathochrome.

2° *Influence des groupements arylés.* — ($\Sigma = CH_3$). Nous avons constaté pour les radicaux formés un déplacement bathochrome du spectre d'absorption en fonction du degré de conjugaison des noyaux aromatiques, du moins lorsque les interférences stériques des groupes aromatiques peuvent être considérées comme semblables.

Ainsi pour Ar = Ar' = phényl, les radicaux libres sont de couleur rouge (λ_{max} = 5 300 Å, à 130° dans la décaline).

Avec Ar = phényl, Ar' = (phényl-4) phényl, les radicaux libres sont de couleur lilas (λ_{max} = 5 600 Å, à 130° dans la décaline).

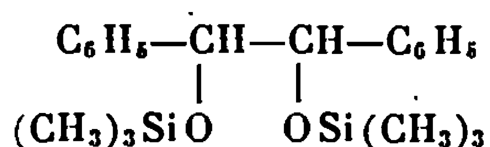
En ce qui concerne les composés possédant le groupement naphtyl-1 et surtout phénanthryl-9, l'effet stérique qui diminue la conjugaison dans le radical peut être important.

Ces nouveaux radicaux libres sont très faciles à obtenir, contrairement aux radicaux libres non siliciés de formule :



$(C_6H_5)_2(RO)C^\cdot$ $(R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5)$ [(3) à (6)].

Signalons que le benzaldéhyde donne, dans les mêmes conditions, un composé de formule :



[mélange en parties à peu près égales de thréo et érythro ($F_{érythro}$ 78°)].

D'autre part, le triméthylchlorogermane donne, dans des conditions identiques, une réaction du même type. Pour le dérivé obtenu à partir de la benzophénone, le taux de scission est suffisant pour qu'une coloration rouge apparaisse par chauffage à 35° seulement, ce qui peut s'expliquer par l'interférence stérique plus importante due à la taille des atomes de germanium, supérieure à celle des atomes de silicium. La scission très facile de ce produit et sa forte oxydabilité rendent sa purification difficile.

Nous décrirons prochainement l'action des organosiliciés mono ou polychlorés en présence de métaux sur les aldéhydes et les cétones non aromatiques, énolisables ou non, ainsi que sur d'autres fonctions telles que les imines.

Nous développerons également l'étude des propriétés physiques et chimiques des composés synthétisés par cette méthode.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) R. CALAS, N. DUFFAUT, C. BIRAN et F. PISCIOTTI, Réunion des Sections Sud de la Société chimique de France, Toulouse, 1er décembre 1967.

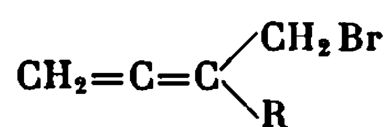
([2]) H. LANKAMP, W. T. NAUTA et C. MACLEAN, *Tetrahedron Letters*, 1968, (2), p. 249.
([3]) E. BERGMANN et S. I. FUJISE, *Ann.*, 483, 1930, p. 65.
([4]) C. B. WOOSTER et J. G. DEAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 112.
([5]) H. WIELAND, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 2252.
([6]) R. L. HUANG et S. S. SI-HOE, *Proc. Chem. Soc.*, 1957, p. 354.

(*Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.*)

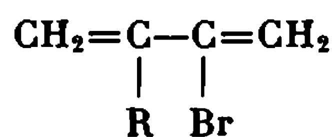
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et réactions d'organomagnésiens α-alléniques.* Note (*) de Mme **Suzanne Combrisson**, MM. **Elie Michel** et **Clément Troyanowsky**, présentée par M. Georges Champetier.

Le bromométhyl-3 pentadiène-1.2 et le bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3 peuvent tous deux donner naissance à un organomagnésien. Par réaction sur l'acétaldéhyde, ces magnésiens conduisent à un mélange d'alcools α-allénique et diénique conjugué. Ces résultats remettent en question certaines hypothèses sur la structure de tels magnésiens.

La formation et les réactions des organomagnésiens de bromures α-alléniques (I) ou de leurs isomères diéniques conjugués (II) :



(I)



(II)

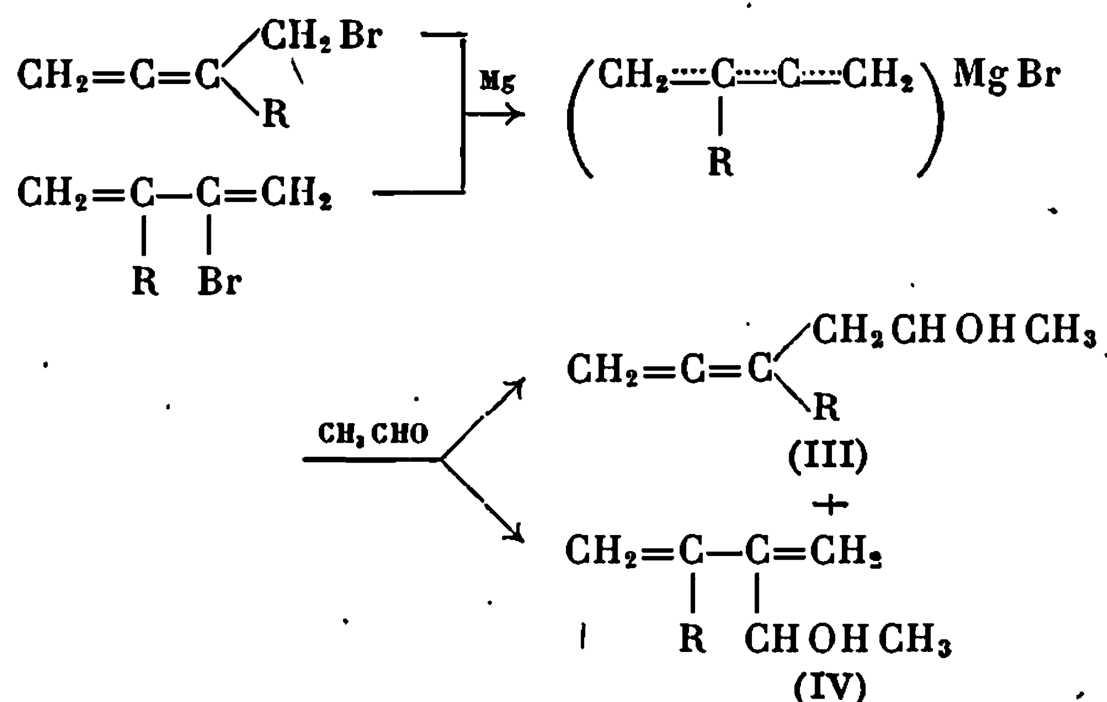
ont fait l'objet de publications qui ne sont pas en accord total [(1), (2), (3)].

On trouve indiqué, en particulier, que les bromures (I) ($R = CH_3$ ou C_2H_5), en présence de magnésium dans l'éther, conduisent toujours et uniquement à des produits de duplication (1). Selon un autre auteur, ces bromures, dans l'éther ou le THF, ne réagiraient pas sur le magnésium, sinon sous irradiation par une lampe à incandescence [(2), (3)]. Les réactions observées dans certains cas seraient toujours dues à la présence du diène conjugué (II), contaminant usuel du bromure (I).

Il faut remarquer à ce sujet que l'inertie d'un brome α-insaturé est, à première vue, surprenante. On attendrait plutôt, pour de tels composés, un comportement voisin de celui d'un bromure d'allyle ou de propargyle.

Que ces magnésiens soient formés à partir des bromures (I) ou (II), ils auraient une structure diénique conjuguée [(2), (3)]. Ceci confirmerait les travaux antérieurs de Prévost et coll. [(4), (5)] sur la structure des magnésiens de dérivés propargyliques. Ainsi, un bromure de propargyle fournit un magnésien de structure allénique, dont la réaction sur un composé carbonylé mène, par retournement de structure, à un alcool propargylique. Par analogie, les bromures (I) et (II) devraient former un même magnésien, diénique conjugué [(2), (3)], dont la réaction donnerait naissance à un alcool allénique (III). Traynard (1) note cependant la présence, à côté de l'alcool (III) ($R = CH_3$), d'un composé diénique conjugué, et suppose qu'il pourrait s'agir de l'alcool isomère (IV).

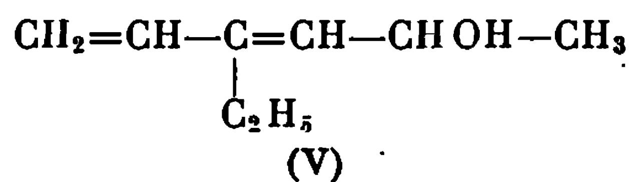
Nous avons, pour notre part, constaté que les bromures (I) ne réagissent pas sur le magnésium dans l'éther. En revanche, cette réaction a lieu aisément en présence de traces de chlorure mercurique ou de dibromo-1.2



éthane, phénomène analogue à celui qu'on observe avec le bromure de propargyle. Nous avons vérifié que le chlorure mercurique, dans l'éther au reflux, isomérise peu à peu les bromures (I) en bromures (II). Mais cette isomérisation est lente et ne peut rendre compte de la formation du magnésien, qui est rapide. De plus, nous avons également vérifié que le bromure conjugué (II) ($R = C_2H_5$) ne réagit pas sur le magnésium dans l'éther, même en présence de chlorure mercurique. C'est donc bien le bromure allénique, et non le diène conjugué isomère, qui conduit dans ces conditions à un organomagnésien. Aucune irradiation n'est nécessaire.

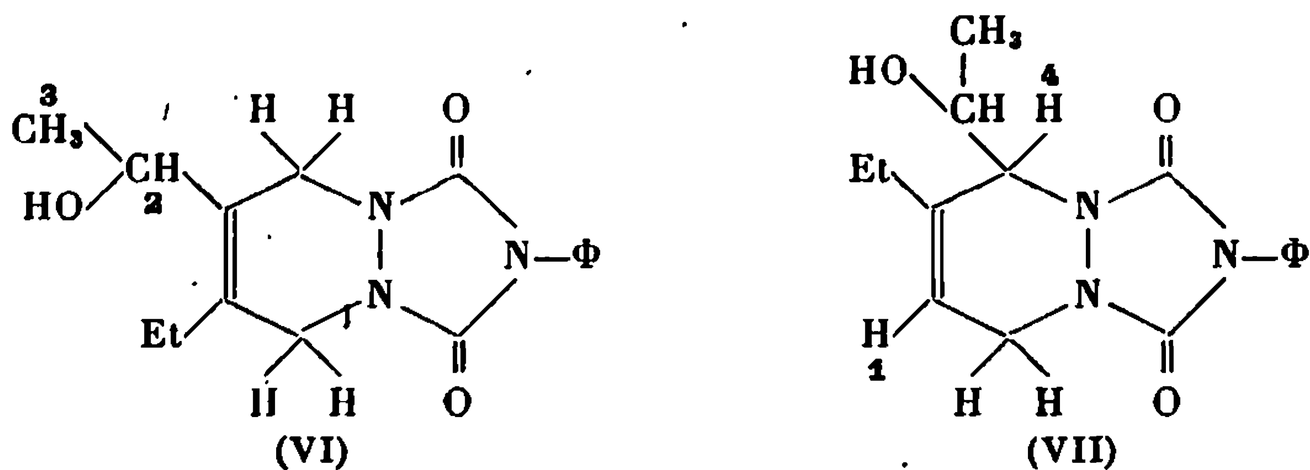
Quand on opère en solution dans le THF, le bromure allénique (I) fournit uniquement le tétraméthényl-3.4.5.6 octane, carbure de duplication déjà décrit par Traynard ([1]) et le bromure conjugué (II) conduit bien, comme le signalent Traynard et Pasternak [([2]), ([3])], à un magnésien.

Par action de l'acétaldéhyde sur l'organomagnésien, on obtient un mélange de l'alcool (III) ($R = C_2H_5$) et d'un alcool diénique conjugué. Ce dernier peut être, soit le diméthényl-3.4 hexanol-2 (IV), soit l'éthyl-3 hexadiène-1.3 ol-5 (V) :



qui se formerait par une prototropie de l'alcool allénique (III). Les spectres infrarouges ne permettent pas de distinguer de façon certaine l'alcool (IV) de son isomère (V). Mais ils indiquent la présence d'un enchaînement allénique dans le mélange (bandes à 1950 et 855 cm^{-1}). La chromatographie en phase gazeuse (colonnes de caoutchouc de silicones « SE 30 » ou, mieux, de succinate de diéthylène glycol) établit la présence de deux alcools seulement. La distinction entre les structures possibles (IV) et (V) a été faite à l'aide du spectre de R. M. N. de l'adduct alcool conjugué-Phényl-4 triazoline-1.2.4 dione-3.5 [([6]), ([7]), ([8])]. En effet, ce spectre (enregistré à 100 MHz) n'est en bon accord qu'avec la formule (VI) [qui correspond

à l'adduct de l'alcool (IV)], car il montre l'absence de proton éthylénique H_1, et la présence du signal du proton H_2, lequel apparaît sous forme de quadruplet. Ce proton H_2 est donc couplé seulement avec un méthyle.



Les deux alcools obtenus sont donc (III) et (IV), et sont, par conséquent, les produits primaires de la réaction. La chromatographie en phase gazeuse, recoupée par l'intégration des spectres de R. M. N. des mélanges d'alcools, permet leur dosage dans ces mélanges. On constate ainsi que les proportions varient selon que la matière première est le bromure (I) ou le bromure (II) isomère. A partir du bromure allénique, dans l'éther, on obtient un mélange renfermant 60 % d'alcool allénique et 40 % d'alcool diénique conjugué. A partir du bromure diénique conjugué, dans le THF, le mélange formé contient 90 % d'alcool allénique.

Identification des produits :

Bromométhyl-3 pentadiène-1.2 [(1), (6)] : $É_{16}$ 38-40°C; $n_D^{25,0}$ 1,505$_8$.
Bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3 : $É_{22}$ 44-45°C; $n_D^{25,0}$ 1,497$_8$.
Bandes infrarouges à 1582, 904 et 882 cm^{-1}.
Tétraméthényl-3.4.5.6 octane (1) : $É_{20}$ 80-82°C; $n_D^{26,0}$ 1,484$_5$; d_4^{25} 0,834.
Adduct Diméthényl-hexanol-Phényl-triazoline dione, F 112-114°C (fusion pâteuse).

Cet adduct a été isolé par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (fixation en solution benzénique, développement par un mélange benzène-éthanol 80/20).

On voit donc que le bromométhyl-3 pentadiène-1.2 forme sans difficulté un organomagnésien, dans des conditions voisines de celles que l'on applique au bromure de propargyle. Dans ces mêmes conditions, en solution éthérée, le brome vinylique du bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3 ne réagit pas sur le magnésium. Les divers bromures alléniques que nous avons décrits antérieurement [(9), (10)] doivent conduire à des résultats analogues à ceux observés avec le bromométhyl-3 pentadiène-1.2.

Par ailleurs, nous reviendrons, dans une publication ultérieure, sur la structure et le comportement des organométalliques de cette série, en fonction du métal, du solvant de réaction et de l'agent de solvatation utilisés. Notons, dès maintenant, que l'obtention d'un mélange d'alcools contredit l'hypothèse d'un retournement total de structure lors de la réaction de l'organomagnésien.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) J. C. TRAYNARD, *Thèse*, Marseille, 1961.

(2) Y. PASTERNAK, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1750.

(3) Y. PASTERNAK, *Thèse*, Marseille, 1964.

(4) C. PRÉVOST, M. GAUDEMAR, L. MIGINIAC, F. BARDONE-GAUDEMAR et M. ANDRAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 679.

(5) M. ANDRAC, F. BARDONE-GAUDEMAR, M. GAUDEMAR, B. GROSS, L. MIGINIAC, P. MIGINIAC et C. PRÉVOST, *Les dérivés organo-métalliques* (*Colloque international du C. N. R. S.*, n° 120, Paris, septembre 1962, p. 43-52).

(6) R. C. COOKSON, S. S. H. GILANI et J. D. R. STEVENS, *Tetrahedron Letters*, 14, 1962, p. 615; R. C. COOKSON, S. S. H. GILANI et S. P. T. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, 190, 1967, p. 1905.

(7) J. SAUER et B. SCHRÖDER, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 678.

(8) S. COMBRISSON et E. MICHEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 787.

(9) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.

(10) N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.

(École Supérieure de Physique et Chimie,
Laboratoires de Chimie organique et de Chimie physique,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la C et O-alcoylation de β-dicétones dissymétriques.* Note (*) de Mme **Suzanne Gelin** et M. **Jacques Rouet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'éthylation de β-dicétones dissymétriques R—CO—CH_2—CO—CH_3 donne un dérivé C et deux dérivés O-éthylés (*trans*). Le pourcentage de ces composés est étudié en fonction du solvant et de l'agent d'alcoylation (orthoformiate d'éthyle, sulfate d'éthyle, iodure et bromure d'éthyle).

Les éthers d'énols de β-dicétones peuvent être obtenus par action d'un orthoformiate d'alcoyle sur les β-dicétones en présence de catalyseurs acides, en particulier le chlorure ferrique ([1]), mais pour les β-dicétones autres que l'acétylacétone, le rendement en éther est très faible ou nul avec le chlorure ferrique. En utilisant BF_3 comme catalyseur (5 g d'éthérate de BF_3 par mole de dicétone) les rendements sont de 40 % environ en éthers. Avec l'orthoformiate d'éthyle, il ne se forme pratiquement pas d'acétal, alors qu'avec l'orthoformiate de méthyle il s'en forme de 5 à 30 %. Dans ces conditions on ne constate pas la formation d'éthers de phénol ([2]). A partir d'une β-dicétone R—CO—CH_2—CO—CH_3, quatre éthers d'énols peuvent se former : R—CO—CH=C(OC_2H_5)CH_3 (I) et R—C(OC_2H_5) = CH—CO—CH_3 (II); (I) et (II) ayant la structure *cis* ou *trans*. Selons la β-dicétone de départ, un ou deux composés sont isolés (séparation par C. P. V.). L'attribution des structures est faite d'après les spectres de R. M. N. Récemment, Vandewalle et coll. ([3]) ont isolé deux éthers d'énols isomères 50/50 par action du diazométhane sur la méthyl-6 heptane dione-2.4 et démontrent leurs structures par voie chimique ([4]). Anteunis et Schamp ([5]) ont constaté que dans ces éthers d'énols, les protons du méthyle voisin d'un groupement carbonyle résonnent à des champs plus forts que ceux du méthyle adjacent à une double liaison. Dans les éthers d'énols préparés, les déplacements chimiques des protons méthyliques se trouvent à $\delta = 2{,}21\text{-}2{,}26.10^{-6}$ pour CH_3—C(=)—O— et 2,06-2.04 pour CH_3—C(=)=O. D'autre part, Kabachnick et coll. ([6]) donnent les déplacements chimiques des protons éthyléniques : $4{,}97.10^{-6}$ pour la forme *cis*, $5{,}5.10^{-6}$ pour la forme *trans*; les valeurs de 5,4 à $5{,}7.10^{-6}$ observées permettent d'affirmer que les éthers d'énols obtenus ont la structure *trans*. Le groupement éthoxy est en *trans* du groupement acyle. Nous avons étudié la variation du pourcentage des deux formes (I) et (II) suivant la nature de R. L'éther CH_3—C(=)—OC_2H_5 (I) prédomine toujours. Pour R = C_2H_5 : 70 %; C_3H_7 : 80 %; C_4H_9 : 85 %. L'isomère (II) est même absent lorsque R = *i*-C_3H_7, *t*-C_4H_9, $(CH_2)_nCO_2C_2H_5$ et $(CH_2)_nOC_2H_5$ (n = 1, 2), $CH_2C_6H_5$.

Après avoir ainsi identifié les dérivés O-alcoylés isomères d'un certain nombre de β-dicétones, nous avons étudié l'alcoylation en milieu basique, en présence de solvants favorisant l'O-alcoylation. Des travaux récents sont consacrés à l'alcoylation de l'acétylacétate d'éthyle [(9) à (13)] et de l'acétylacétone [(9), (10), (12), (13)]. Les agents d'alcoylation utilisés sont le sulfate, l'iodure et le bromure d'éthyle en présence de carbonate de potassium anhydre dans le DMSO ou le HMTP. Avec le sulfate d'éthyle un pourcentage important de O-éthylation est constatée, 75 à 80 % des produits formés dans le DMSO, 80 à 85 % dans le HMTP. Avec l'iodure d'éthyle, au contraire, la C-alcoylation représente 90 % des produits de la réaction dans le DMSO et 80 à 85 % dans le HMTP. Avec le bromure d'éthyle le pourcentage d'O-isomère est plus important qu'avec l'iodure. Ces résultats sont en accord avec ceux de Kurz (9) qui constate sur l'acétylacétate d'éthyle que la proportion de composé O-alcoylé croît avec l'électronégativité de X dans la série RX : RI < RBr < R_2SO_4. Notons qu'avec l'iodure et le bromure d'éthyle il se forme du dérivé C-diéthylé en quantité appréciable avec l'acétylacétone seulement.

TABLEAU I.

		$SO_2(OC_2H_5)_2$.				C_2H_5I et C_2H_5Br (*).				
		% C éthylation.	O-éthylation.			% C éthylation.	O-éthylation.			
Solvant.	R.		a.	b.	c.		a.	b.	c.	% CC diéthylé.
D...	CH_3	18	–	–	–	84	–	–	–	7
						*60	–	–	–	12
H...	CH_3	12	–	–	–	73	–	–	–	12
						*50	–	–	–	4
D...	C_2H_5	25	50	25	66,7	91	5	3	62,5	1
						*81	10	6,5	60,6	2,5
H...	C_2H_5	16	54	30	64,3	88	8	4	66,7	< 1
D...	n-C_3H_7	27	46	27	63	92	4,5	3,5	56,2	~0
H...	n-C_3H_7	17	54	29	65,1	89	6,5	4,5	59,1	~0
D...	i-C_3H_7	24	58	18	76,3	95	3,5	1,5	70	–
D...	t-C_4H_9	35	65	0	100	90	10	0	100	–
H...	t-C_4H_9	17	83	0	100	84	16	0	100	–
D...	$C_6H_5CH_2$	20	53	27	66,2	82	11	7	61,1	–
H...	$C_6H_5CH_2$	12	55	33	62,5	75	14	11	56	–
D...	$EtOCH_2$	20	55	25	68,7	90	10		–	–
H...	$EtOCH_2$	15	59	26	69,4	87	13		–	–
D...	$EtO(CH_2)_2$	27	47	26	64,4	92	8		–	–
H...	$EtO(CH_2)_2$	17	50	33	60,2	88	12		–	–
D...	$EtOCO(CH_2)_2$	26	41	34	54,7	93	7		–	–
H...	$EtOCO(CH_2)_2$	17	50	33	60,2	88	12		–	–

a, % (I); *b*, % (II); *c*, (I)/[(I) + (II)].

D (DMSO) : diméthylsulfoxyde; H (HMTP) : hexaméthylphosphotriamide.

Les réactions sont conduites à température ambiante. Le temps de réaction est de 18 h avec le sulfate d'éthyle, 4 h avec les halogénures d'éthyle. Les rendements sont de 60 à 70 % en dérivés C + O-éthylés. Les dosages ont été effectués par C. P. V. et R. M. N.

En milieu alcalin, le rapport entre les éthers d'énols (I) et (II) varie peu quels que soient la structure ou l'agent d'alcoylation, la quantité de (I) étant toujours plus élevée que celle de (II), lorsque $R = t\text{-}C_4H_9$ (I) seul est présent, alors qu'en milieu acide l'influence de R est beaucoup plus grande.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) L. Claisen, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 3909.
(2) S. Gelin, J. Rouet et R. Gelin, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1483.
(3) M. Vandewalle, S. Dewaele, F. Alderweireldt et M. Verzele, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 367.
(4) M. Vandewalle, S. Dewaele et M. Verzele, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 72, 1964, p. 300.
(5) M. Anteunis et N. Schamp, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 76, 1967, p. 330.
(6) S. T. Yoffe, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii et M. I. Kabachnik, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2661.
(7) G. Brieger et W. M. Pelletier, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3555.
(8) W. J. Le Noble et J. E. Puerta, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1087.
(9) A. L. Kurz, I. P. Beletskaya, A. Macias et O. A. Reutov, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3679.
(10) P. Chong et P. S. Clezy, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 741.
(11) G. Bram, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4069.
(12) G. J. Heiszwolf et H. Kloosterziel, *Chem. comm.*, 1966, p. 51.
(13) S. T. Yoffe, K. V. Vatzuro, E. E. Kugucheva et M. I. Kabachnik, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 593; *Zh. Org. Chem.*, 2, 1966, p. 381.

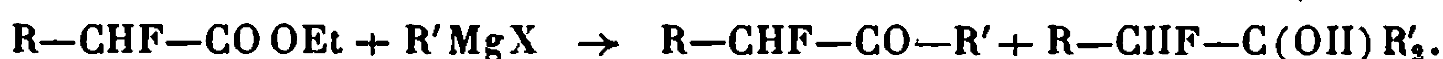
(*Institut National des Sciences appliquées,
Laboratoire de Chimie organique,*
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des esters α-fluorés avec les organomagnésiens : Nouvelle méthode de préparation des cétones α-fluorées.* Note (*) de MM. **Elias Elkik** et **Hamid Assadi-Far**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction des organomagnésiens avec les esters α-monofluorés, à — 60°, conduit aux cétones α-fluorées, sauf dans le cas où le fluor est en position benzylique. Par le choix des réactifs de départ, cette méthode permet de fixer, à l'avance, et sans ambiguité, la place du fluor en α ou α' du carbonyle.

Parmi les esters α-monofluorés, seul le fluoracétate avait fait l'objet de quelques essais de réaction avec les organomagnésiens. Mirosevic-Sorgo et Saunders (1) ont effectué ces réactions avec Φ MgBr dans l'éther à 0°. Ils ont obtenu le diphényl-1.1 fluoro-2 éthanol attendu. Mais à 35°, ils observent un échange inattendu du fluor et la formation du triphényl-1.1.2 éthanol. Funasaka (2), avec l'acide fluoracétique libre, a pu isoler l'ω-fluoroacétophénone. Lui aussi constate une perte partielle du fluor, avec formation d'acide phénylacétique.

Nous avons examiné la même réaction dans le cas du fluoracétate d'éthyle et de ses homologues à fluor secondaire, dont nous avions indiqué une préparation commode (3). Avec les esters acétique, propionique et butyrique α-fluorés, il a été possible de limiter la réaction à sa première étape, et d'isoler, avec un bon rendement (40 à 60 %), des fluorocétones de structure bien définie, à condition d'opérer à — 60°.

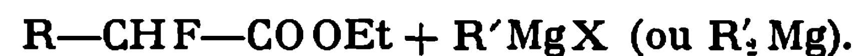


$$R—CHF—CO\,OEt + R'MgX \rightarrow R—CHF—CO—R' + R—CHF—C(OH)R'_2.$$

A côté de ces cétones fluorées nous avons noté la présence, en faible quantité (5 à 10 %), d'alcools tertiaires fluorés.

Entre — 30 et 0°, la réaction conduit à un mélange complexe de produits : cétones et alcools tertiaires, fluorés ou non, et hydrocarbures éthyléniques. Avec le fluoracétate et Φ MgBr, nous avons confirmé et étendu les résultats antérieurs : à — 60°, nous avons obtenu l'ω-fluoracétophénone (55 %) à côté de l'ester de départ non réagi. Au-dessus de — 30° nous avons pu mettre en évidence le fluoracétophénone (5 %), le phénylacétate d'éthyle (5 %), la désoxybenzoïne et le triphényléthylène.

Parmi les méthodes connues de synthèse d'α-fluorocétones [par exemple (4) et (5)] celle-ci semble la plus sûre pour certains types de structure, en particulier, en série aliphatique (où la place du fluor en α ou α' du carbonyle peut être déterminée à l'avance et sans ambiguïté) et pour certains exemples arylaliphatiques.



R—CHF—COOEt + R′MgX (ou R'_2Mg).

R.	R′.	Produits obtenus.	É (°C/mm Hg) (F).	Rdt (%).	I. R. (a). ν_{CO} (cm^{-1}).	U. V. (c). λ (mμ).	U. V. (c). ε.	R. M. N. (b). δ_{H_α}.	R. M. N. (b). $J_{H_\alpha-F}$.
H	Φ	C_6H_5—CO—CH_2F	90-91/12	55	1710 1694	284 244	9 600 –	6,13	48
CH_3	Φ	C_6H_5—CO—CHF—CH_3	95-96/12	50	1700 1688	282 245	14 000	5,63	48
C_2H_5	C_4H_9	C_4H_9—CO—CHF—C_2H_5	45/9	50	1720	291	26	4,55	50
CH_3	C_6H_{11}	C_6H_{11}—CO—CHF—CH_3	78/16	40	1722	298	30	4,9	50
(d)	C_6H_{11}	C_6H_5—CH=CF—CO—⬡	(F 86)	30	1705	307	19 000	(6,17)	(37)
Φ	Φ	$Φ_2$—CH—COOEt	(F 56)	10	1750	–	–	5,0	–
		+ $Φ_2$—CH—CO—Φ	(F 136)	60	–	247	22 000	6,03	–
Φ	C_4H_9	Φ—CH(—C_4H_9)—CO—C_4H_9	152/9	50	1690	260 211	600 1 650	6,88	–
Φ	$(CH_3)_2$	Φ—CHF—CO—CH_3	–	5	–	–	–	5,26	46
Φ	$(Φ)_2$	$Φ_2$—CH—CO—Φ	–	70	1688	–	–	6,03	–

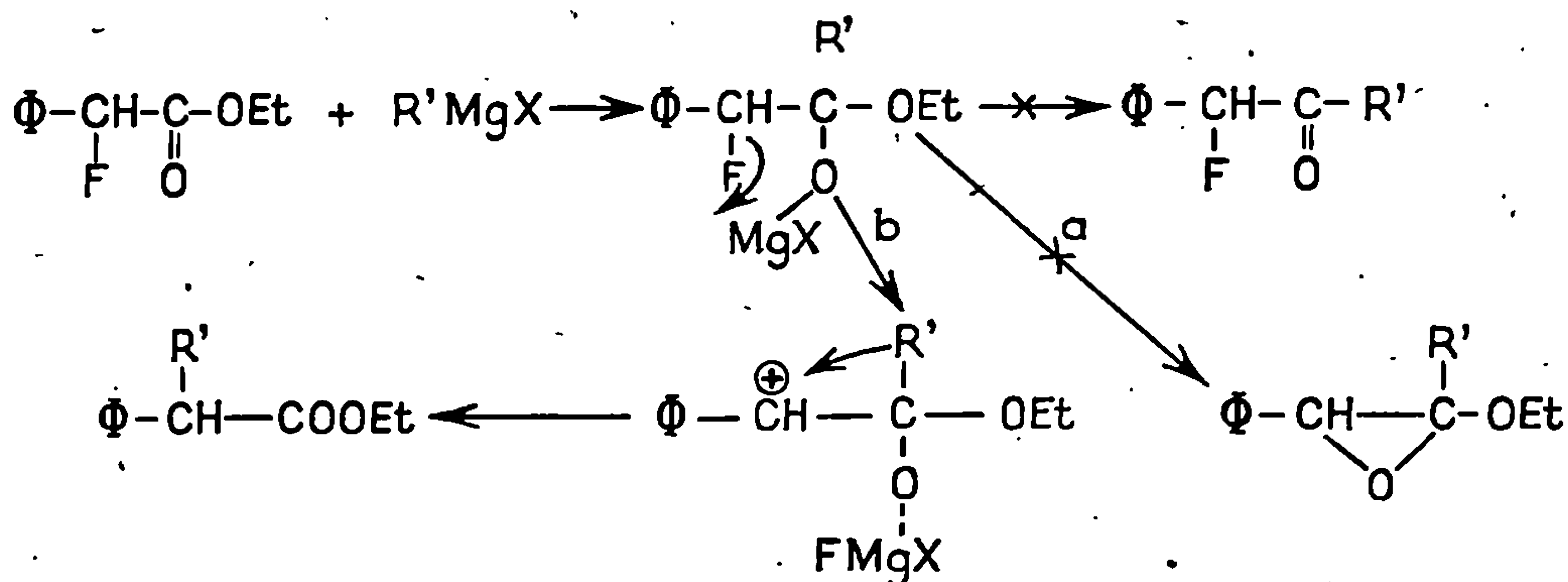
(a) Dans CCl_4; (b) Dans CCl_4 par rapport au T. M. S.; (c) Dans cyclohexane; (d) Ester départ Φ—CH=CF—COOEt, δ_{H_γ} : 5,95; $J_{F\ H_\gamma}$: 37.

Avec l'ester α-fluorophénylacétique, l'halogène est en position benzylique et sa mobilité pouvait être considérablement augmentée. On connaît cet effet dans la solvolyse avec catalyse acide du fluorure de benzyle simple ([6]). C'est vrai aussi dans nos observations sur l'essai de préparation de la N-méthylanilide fluorophénylacétique par la méthode de Bodroux. Cette méthode qui nous avait fourni, avec de bons rendements, les anilides fluorées à partir des esters aliphatiques ([7]) a conduit, dans le cas présent, au méthyl-1 phényl-3 oxindole, par une réaction de cyclisation du type Friedel-Crafts, sous l'influence de $MgBr_2$.

Effectivement, la réaction des magnésiens mixtes sur l'ester α-fluorophénylacétique conduit à une élimination totale du fluor, même à — 60° (par addition inverse, l'hydrolyse étant effectuée immédiatement après la fin de l'addition du magnésien).

Le magnésien symétrique Φ_2Mg conduit à des résultats analogues. Seuls les magnésiens symétriques R'_2Mg où R' = méthyle ou butyle, dont on sait que le rôle d'acide de Lewis est très atténué, ont permis d'obtenir, avec un faible rendement, deux cétones fluorées à halogène benzylique (identifiées par leurs spectres de R. M. N. et leurs D. N. P.).

Quant au mécanisme de ce départ du fluor, il semble difficilement interprétable par un échange direct de l'halogène avec le radical R'. Il n'est pas non plus permis d'admettre la formation d'un alcoxyépoxyde, par addition de R' sur C=O et élimination de FMgBr (voie *a*). De pareils époxyéthers s'isomérisent par $MgBr_2$ en alcoxycétones [([8]), ([9])]. Il faut donc admettre un arrachement du fluor par le groupe MgBr, non suivi de soudure époxydique. Le carbocation formé provoque immédiatement la migration du groupe R' (ou la cyclisation de Friedel-Crafts, dans le cas de l'anilide) (*voie b*) :



(*) Séance du 1er juillet 1968.

([1]) P. Mirosevic-Sorgo et B. C. Saunders, *Tetrahedron*, 5, 1959, p. 38.

([2]) W. Funasaka, T. Ando, T. Murase et H. Koike, *C. A.*, 59, 1963, p. 2695 *b*.

([3]) E. Elkik et H. Assadi-Far, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 763.

([4]) J. Cantacuzène et D. Ricard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1587.

([5]) H. Machleidt, *Ann.*, 667, 1963, p. 24.

(6) J. J. Delpuech et C. Béguin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 791.
(7) E. Elkik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2254.
(8) (*a*) C. L. Stevens et S. J. Dyskra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4402; (*b*) A. Kirrman et F. Druesne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1098.
(9) A. Krattiger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 222.

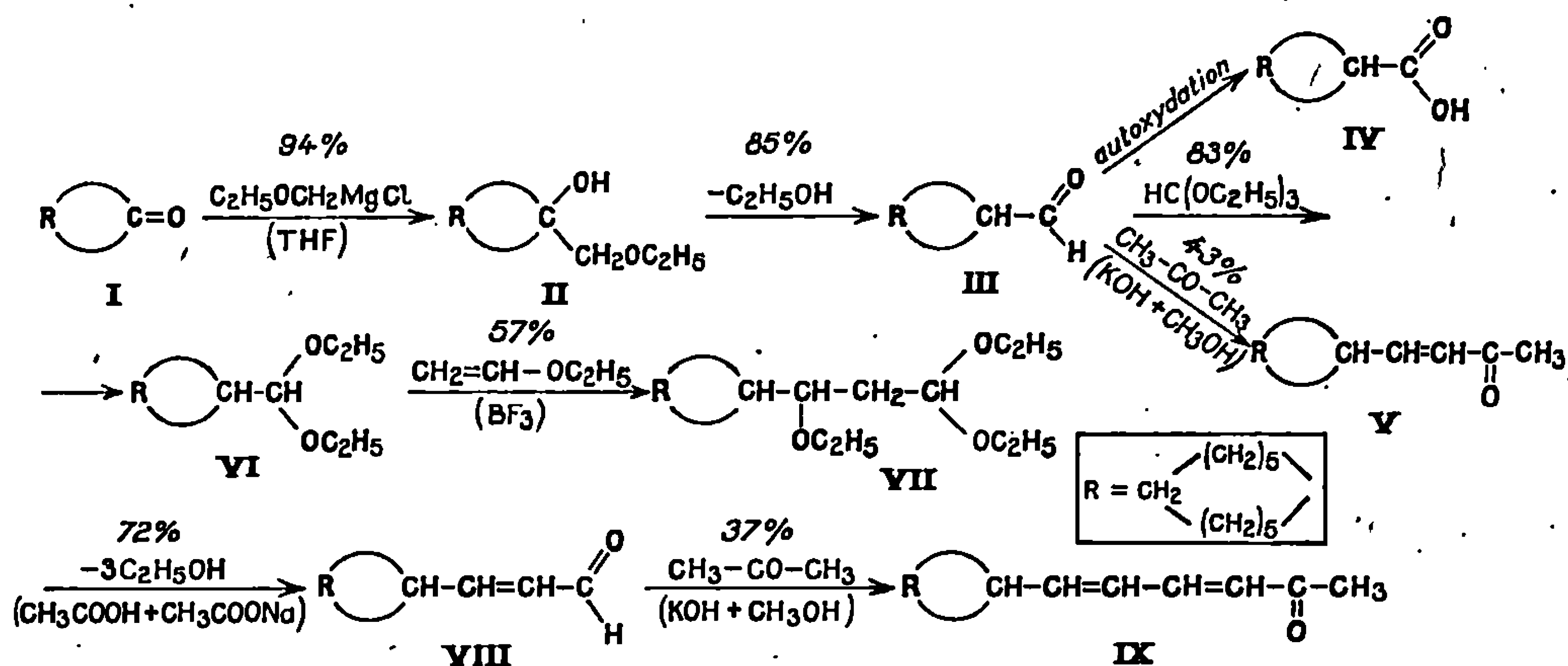
(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Laboratoire de Mécanismes réactionnels associé au C. N. R. S., 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir de la cyclododécanone.* Note (*) de M. **Marcel de Botton**, transmise par M. Henri Normant.

La synthèse, réalisée à partir de la cyclododécanone R C=O, des aldéhydes R CH—CHO et R CH—CH=CH—CHO, et des méthylcétones α-éthyléniques R CH—CH=CH—C(=O)—CH₃ et R CH—CH=CH—CH=CH—C(=O)—CH₃, est exposée.

Dans le cadre de nos recherches concernant la préparation d'aldéhydes possédant un atome de carbone de plus que les cétones initiales, nous avons décrit dans une Note précédente (¹) les résultats obtenus à partir de cétones dont les cycles comportent plus de six carbones : la cycloheptanone et la cyclooctanone.

Poursuivant cette étude, la série de réactions qui a été appliquée à la cyclododécanone peut se schématiser ainsi :



La cétone de départ (I) présentait les constantes : F 59°; É$_{15}$ 113°. Infrarouge : bande $\nu_{C=O}$ à 1705 cm^{-1}.

La condensation magnésienne, faite dans le tétrahydrofuranne, à — 15°C, avec un excès de 100 % de magnésien C_2H_5OMgCl, donne, avec un rendement de 94 %, un produit brut solide, F < 40°, qu'on recristallise dans l'éther de pétrole É 40 à 60°. On a alors : F 45-46°. L'analyse élémentaire, concernant l'alcool tertiaire (II) recherché, est satisfaisante (comme l'ont été celles des différents composés préparés au cours de ce travail).

Le spectre infrarouge est exempt de toutes traces cétoniques (éliminées lors de la recristallisation du produit); on y observe une bande $\nu_{\text{OH libre}}$ à 3 575 cm^{-1}, une bande $\nu_{\text{OH lié}}$, plus intense, à 3 470 cm^{-1} (fréquences un peu plus élevées que celles des composés de structure analogue qui ont été préparés jusqu'à présent) et une bande intense ν_{C-O-C} à 1112-1115 cm^{-1}. En outre, la présence d'une bande faible à 2 670 cm^{-1} pourrait correspondre, malgré la fréquence un peu basse, à un ν_{C-H} aldéhydique et indiquer un début de désalcoylation du produit.

Le composé est stable à température ambiante; il possède une puissante odeur de menthe.

La déshydratation de cet alcool tertiaire par l'acide formique en excès (20 mn de chauffage à reflux, sous azote), suivie de l'hydrolyse acide de l'éther d'énol intermédiaire, est réalisée selon ([1]).

L'aldéhyde (III), obtenu avec un rendement de 85 %, a les constantes suivantes : $\acute{E}_{20}$ 153-155°; $n_D^{23,5}$ 1,4817; $d_{23,5}^{23,5}$ 0,944. Infrarouge : bande $\nu_{\text{C-H aldéhydique}}$ à 2 695 cm^{-1}, bande $\nu_{C=O}$ à 1720 cm^{-1}; disparition complète des bandes ν_{OH} et ν_{C-O-C} de l'alcool tertiaire de départ; la dernière de ces bandes reparaît cependant sous forme réduite dans les fractions de queues de distillation.

Dinitro-2.4-phénylhydrazone (cristaux floconneux jaune très clair) : F 165-165°,5 (éthanol). Ultraviolet : λ_{max} 359 mμ (chloroforme), $\varepsilon = 23\,800$.

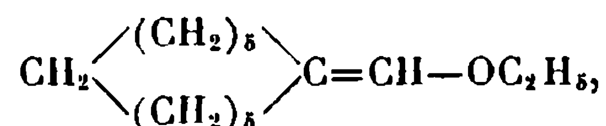
L'aldéhyde cyclododécanecarbonique peut être préparé par des voies différentes ([2]); il s'autoxyde très rapidement à l'air, en acide (IV), F 96° [la littérature ([4]) indique : F 96 à 97°,5]. Ceci est analogue au cas de certains aldéhydes terpéniques, en particulier ceux dérivés du norcamphre, de la fenchone, de la menthone, de la camphénylone, que nous avons précédemment préparés ([3]). Cette autoxydation peut être ralentie en abaissant la température (— 35°) et en maintenant sous azote.

Infrarouge : bande $\nu_{C=O}$ à 1700-1705 cm^{-1}.

L'aldéhyde, comme l'acide, présente une odeur boisée (cèdre); cette odeur est plus atténuée chez le produit solide.

Le composé III fraîchement préparé, traité, comme nous l'avons fait ([5]) pour de précédents aldéhydes, par l'orthoformiate d'éthyle, conduit à l'acétal diéthylique (VI) avec un rendement de 83 %. Le produit brut est un liquide d'odeur douce et fruitée qui, conservé pendant peu de temps à basse température, se solidifie.

Le spectre infrarouge de ces cristaux révèle la subsistance de traces cétoniques, mais la distillation (sous azote), tentée pour éliminer ces dernières, a pour effet de transformer à peu près intégralement (92 %) le produit en éther d'énol :



liquide incolore, dont les constantes sont les suivantes : $\acute{E}_{0,8}$ 102-103°;

$n_D^{21,5}$ 1,4852. Infrarouge : deux bandes intenses, caractéristiques : $\nu_{C=C\ \text{énolique}}$ à 1675 cm^{-1} et $\nu_{C-O-C\ \text{énolique}}$ à 1200 cm^{-1}.

Le composé est stable à température ambiante. Chauffé en milieu alcalin (éthylate de sodium), il se conserve également inchangé, mais par contre, versé dans un gros excès (10 fois son poids) d'alcool absolu où l'on a dissous un peu d'HCl gazeux, l'éther énolique redonne intégralement, après 24 h à 20°C, l'acétal diéthylique (VI).

Ce dernier, après recristallisation dans l'éther de pétrole É 40 à 60° (où il se concrète sous forme de petites boules blanches), présente un point de fusion qui reste inférieur à 40°, mais il se conserve à l'état solide à température ambiante. L'indice de réfraction du liquide en surfusion est $n_D^{21,5}$ 1,4683. Infrarouge : on observe la disparition totale des deux bandes à 1675 et 1200 cm^{-1} caractéristiques de l'éther d'énol, et l'apparition de bandes à 1110 cm^{-1} ($\nu_{as.\ C-O-C}$) et à 1060 cm^{-1}.

La condensation de cet acétal avec l'oxyde de vinyle et d'éthyle, dans des conditions déjà exposées ([5]), permet d'obtenir, avec un rendement de 57 %, le triéthoxyalcane (VII). Conservé à basse température, le produit cristallise; il fond vers + 10°C et redevient liquide à température ambiante. Ses constantes sont : $É_1$ 153-156°; $n_D^{21,5}$ 1,4661; $d_{20,5}^{20,5}$ 0,921. Infrarouge : trois bandes, respectivement situées à 1110-1112 cm^{-1} (ν_{C-O-C}), 108 et 1062 cm^{-1}, semblent être caractéristiques de ce composé, lequel, d'odeur douce et agréable rappelant celle du tilleul, se conserve stable à 20°C.

L'hydrolyse acide de cet alcane triéthoxylé, par chauffage sous azote avec une solution d'acide acétique tamponnée par l'acétate de sodium, dans des conditions déjà décrites ([5]), conduit à l'aldéhyde éthylénique (VIII), le cyclododécyl-3 propène-2 al, avec un rendement de 72 %.

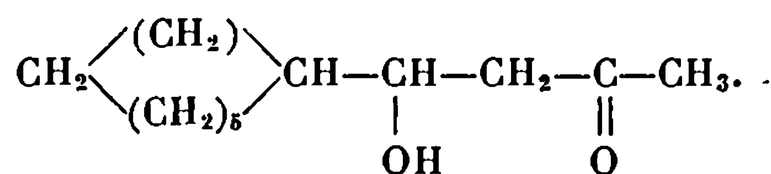
Conservé au-dessous de 0°, le produit se prend en masse pâteuse; il redevient liquide encore plus rapidement que (VII) à température ambiante. Son odeur florale est agréable. Il présente les constantes suivantes : $É_{0,6}$ 126-130°; n_D^{20} 1,4889; d_{20}^{20} 0,940. Infrarouge : $\nu_{C-H\ \text{aldéhydique}}$ à 1722-1725 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ \text{conjugué}}$ à 1690-1692 cm^{-1}, $\nu_{C=C\ \text{conjugué}}$ à 1630-1632 cm^{-1}, $\gamma_{HC=CH\ trans}$ à 975 cm^{-1}. Ultraviolet : λ_{max} 231 mμ (éthanol), ε = 10 000.

Cet aldéhyde ne se conserve qu'imparfaitement à température ambiante.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone (orange) : F 136-137° (éthanol). Ultraviolet : λ_{max} 364 mμ (chloroforme), ε = 25 000.

La condensation avec l'acétone de l'aldéhyde saturé (III) et de l'aldéhyde éthylénique (VIII) a été faite, dans des conditions déjà indiquées ([5]).

Dans le premier cas, on obtient un mélange, constitué en parties sensiblement égales de cétone α-éthylénique (V) et de β-cétol :



Ce mélange, chauffé en présence de traces d'acide *p*-toluènesulfonique, donne le seul composé (V) recherché, avec un rendement de 43 % par rapport à l'aldéhyde utilisé.

La cyclododécyl-1 butène-1 one-3 (V), liquide jaune clair : $É_1$ 133-137°; $n_D^{23,5}$ 1,4885, a une odeur boisée rappelant également le tilleul; sa stabilité, avec le temps, reste convenable. Infrarouge : bande $\nu_{C=O\ conjugué}$ à 1678 cm^{-1}, bandes $\nu_{C=C\ conjugué}$ à 1625 cm^{-1} et $\gamma_{HC=CH\ trans}$ à 980 cm^{-1}, bande $\delta_{s.\ CH_3}$ à 1377 cm^{-1}. Ultraviolet : λ_{max} 224 mμ (éthanol), $\varepsilon = 7\,200$.

Un essai de préparation de la dinitro-2.4 phénylhydrazone, en milieu acide sulfurique, n'a donné qu'un produit rouge de consistance gommeuse, non cristallisable.

La condensation avec l'acétone effectuée sur l'aldéhyde éthylénique (VIII) permet, elle, d'obtenir directement la méthylcétone diénique (IX) exempte de cétol, avec un rendement de 37 %.

La cyclododécyl-1 hexadiène-1.3 one-5 (IX), liquide jaune clair, d'odeur douce pharmaceutique (goménol), présente les constantes : $É_{1,5}$ 147-152°; n_D^{20} 1,4893. Infrarouge : bandes $\nu_{C=O\ conjugué}$ à 1670 cm^{-1}, $\nu_{C=C\ conjugué}$ à 1630-1632 cm^{-1}, $\gamma_{HC=CH\ trans}$ à 970 cm^{-1}, $\delta_{s.\ CH_3}$ à 1375 cm^{-1} [cette dernière bande, présente dans les spectres de tous les composés méthylés préparés, est située à, respectivement, 1370 cm^{-1} (composé II), 1368-1370 cm^{-1} (composé VI), 1372 cm^{-1} (composé VII) et 1375 cm^{-1} (éther d'énol)].

Ultraviolet : λ_{max} 285 mμ (éthanol), $\varepsilon = 27\,500$.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone (rouge carmin) 135-136° (éthanol). Ultraviolet : λ_{max} 367 mμ (chloroforme), $\varepsilon = 42\,000$.

Nos prochains résultats porteront sur la benzalacétone.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) M. de Botton, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1110.

(2) Chemische Werke Huels A.-G., Brevet français n° 1.411.448, 1965; *Chem. Abstr.*, 64, 1966, p. 3380 *a*.

(3) M. de Botton et H. Normant, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6449 et 259, 1964, p. 173; M. de Botton, *Ibid.*, 259, 1964, p. 4054 et 260, 1965, p. 4783.

(4) G. Bo, Ph. Perras et Y. Colleuille. Brevet français n° 1.286.803, 1962; *Chem. Abstr.*, 57, 1962, p. 14967 *b*.

Inventa A.-G. fuer Forschung und Patentverwertung, Brevet belge n° 634.877, 1963; *Chem. Abstr.*, 61, 1964, p. 1776 *d*.

(5) M. de Botton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2215 et 2216.

(*Équipe de Recherches, associée au C. N. R. S., Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude diffusiométrique de l'autoassociation des alcools.* Note (*) de MM. **Bernard Brun**, **Denis Peyre** et **Jean Salvinien**, présentée par M. Georges Champetier.

De nombreux travaux effectués sur les alcools montrent que les molécules de ces corps tendent à s'unir par liaison hydrogène. Il en résulte que la solution d'un alcool dans un solvant inerte contient, en plus du monomère, des complexes d'autoassociation de formes et de tailles diverses : dimères ouverts ou fermés, polymères en chaînes, etc. [(1), (2)].

Ces différentes entités sont en équilibre les unes avec les autres. L'un des facteurs de l'équilibre est la concentration x_2 de l'alcool dans la solution. Nous la supposerons exprimée en fraction molaire. A température et pression constantes, toute augmentation de x_2 favorise l'autoassociation. Inversement, la dilution entraîne la désassociation de l'alcool. Dans la majorité des cas, les solutions *très diluées* ne renferment que le monomère.

Nous avons utilisé la diffusiométrie brownienne pour étudier les variations de l'autoassociation de plusieurs alcools en fonction de x_2.

La méthode consiste à construire la courbe de self-diffusion $D_2^* = f(x_2)$ de l'alcool, en portant en abscisses les valeurs de x_2 et en ordonnées les valeurs correspondantes du coefficient de self-diffusion D_2^* de l'alcool.

A titre de comparaison, il est bon de construire aussi la courbe de self-diffusion $D_1^* = \varphi(x_2)$ du solvant inerte.

La mesure des coefficients de diffusion doit être complétée par celle des coefficients de viscosité η de la solution.

La différence de forme entre les courbes $D_2^* = f(x_2)$ et $D_1^* = f(x_2)$ est remarquable. La seconde courbe, relative au solvant, est voisine de celle d'un constituant d'un mélange parfait. Le produit $D_1^* \eta$ est sensiblement constant dans tout le domaine des concentrations (3). Du point de vue submicroscopique, ce résultat signifie que l'entité cinétique du solvant demeure invariable.

Par contre, la courbe de self-diffusion de l'alcool est franchement « anormale ». Pour les faibles valeurs de x_2 elle présente une *chute caractéristique*, accompagnée d'une décroissance du produit ηD_2^*. Ces faits sont dus à l'autoassociation des molécules d'alcool et ils sont d'autant plus nets que l'association est plus importante.

Nous avons étudié les autoassociations du méthanol, de l'éthanol, du *n*-butanol et du *t*-butanol dissous dans le cyclohexane.

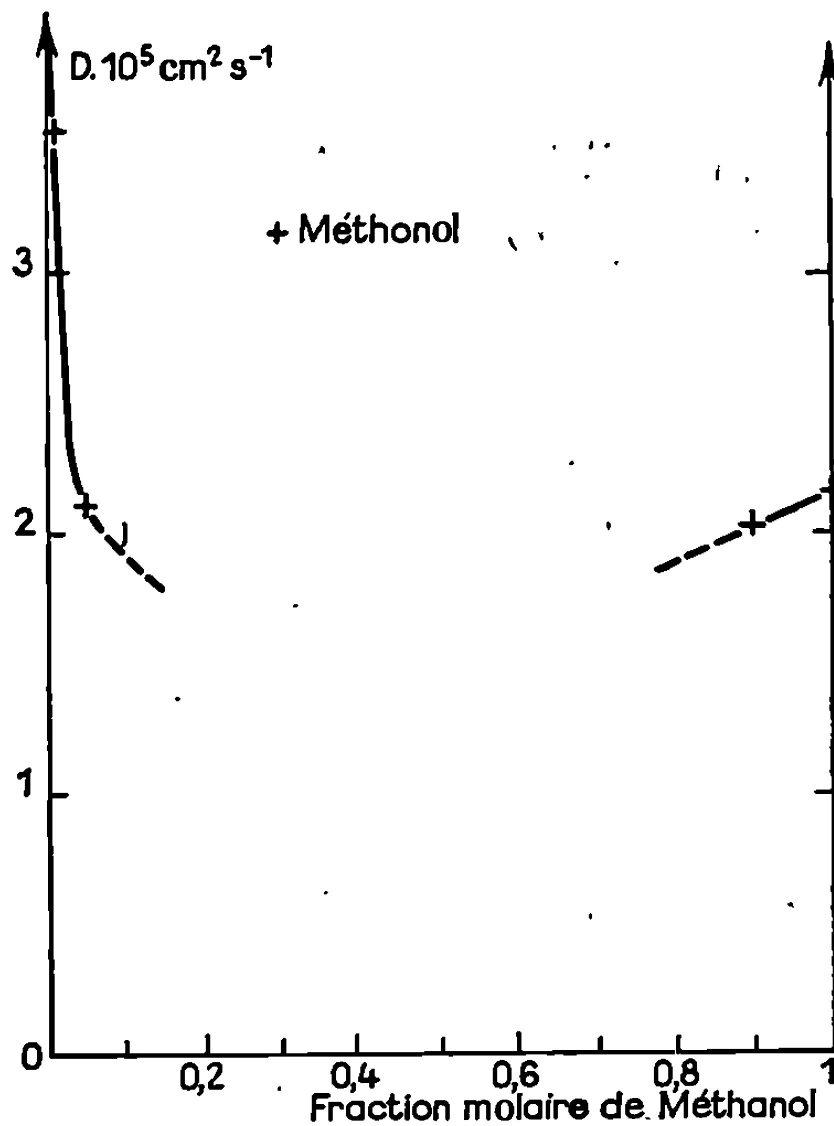


Fig. 1. — Mélange cyclohexane-méthanol à 25°C.
Self-diffusion du méthanol.

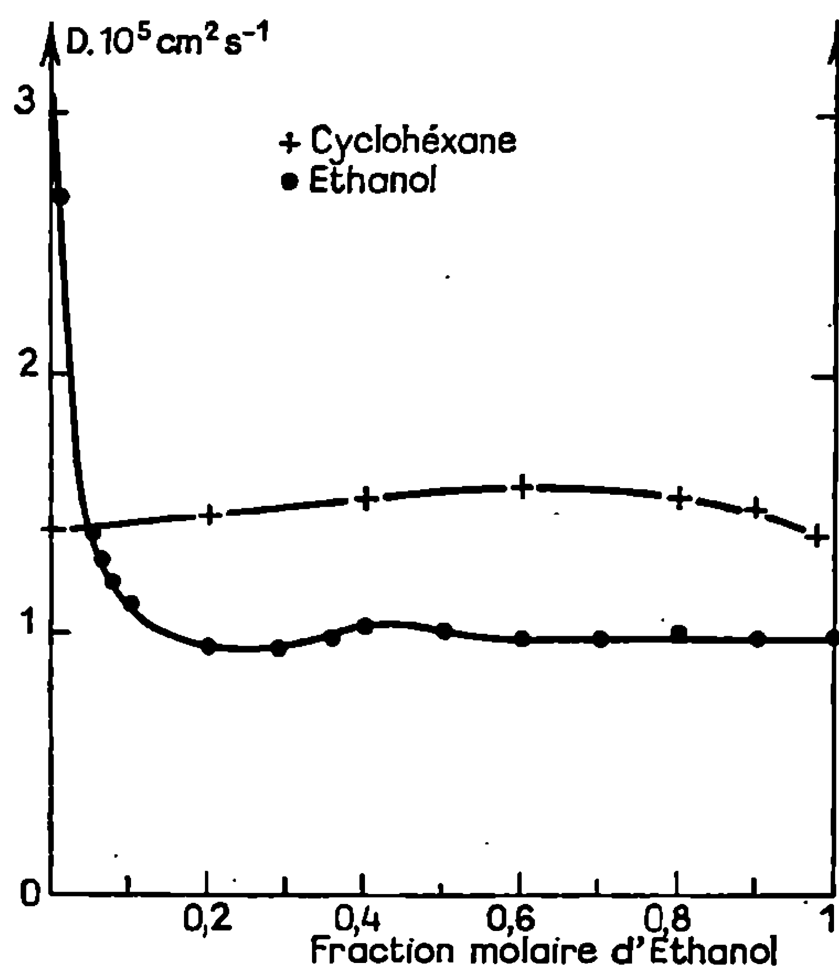


Fig. 2. — Mélange cyclohexane-éthanol à 25°C.
Self-diffusion du cyclohexane (+) et de l'éthanol (●).

Les coefficients de self-diffusion ont été mesurés par le procédé du tube capillaire de Anderson et Saddington [(4), (5)]. Les alcools étudiés et le cyclohexane étaient marqués sur le carbone par ^{14}C, émetteur β. Pour

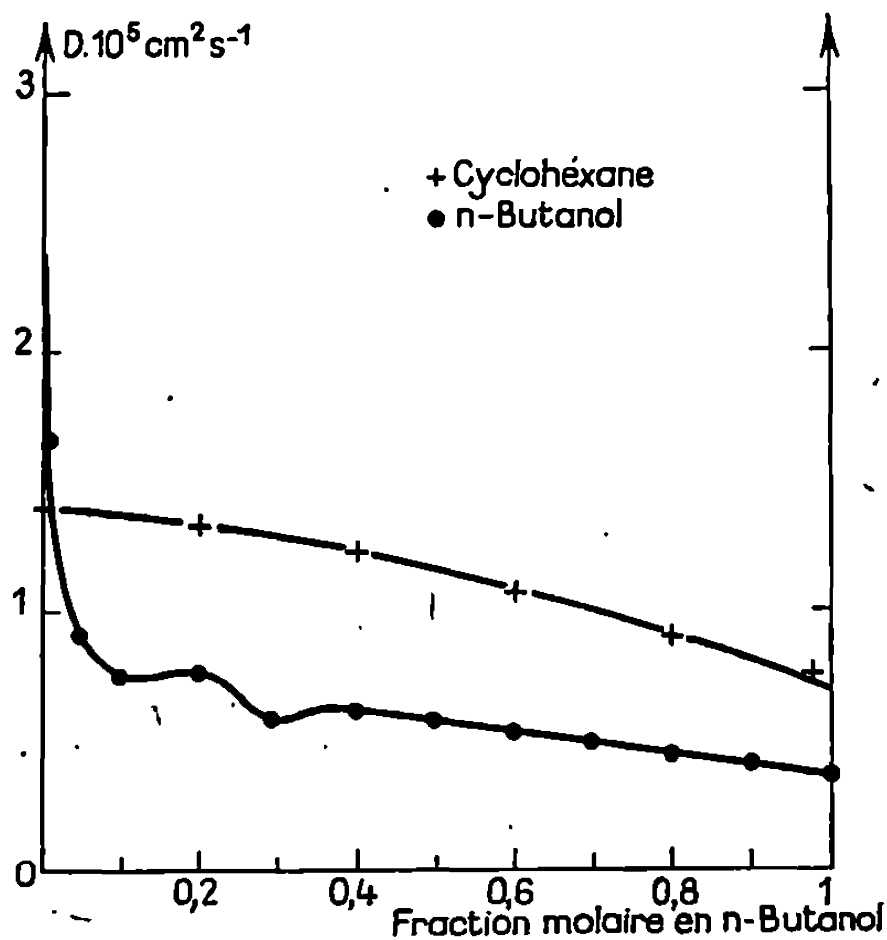


Fig. 3. — Mélange cyclohexane-*n*-butanol à 25°C. Self-diffusion du cyclohexane (+) et du *n*-butanol (●).

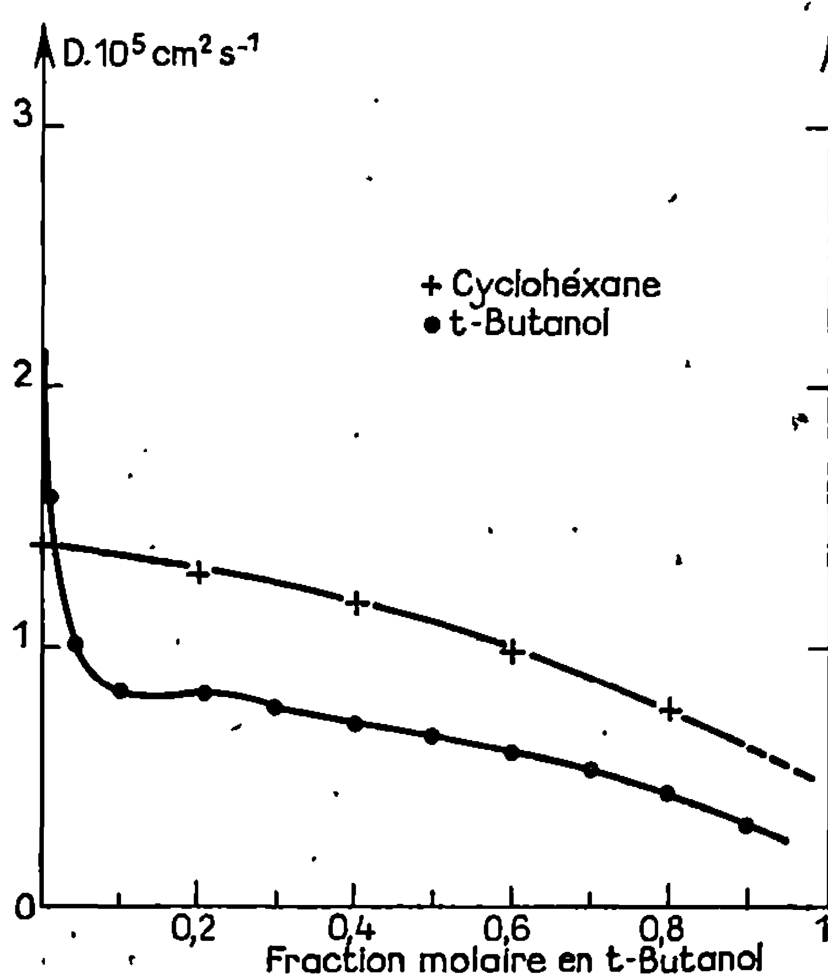


Fig. 4. — Mélange cyclohexane-*t*-butanol à 25°C. Self-diffusion du cyclohexane (+) et du *t*-butanol (●).

mesurer les radioactivités, nous avons employé la méthode de la scintillation.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 1, 2, 3 et 4.

La courbe de la figure 1, relative au méthanol, est incomplète car le domaine de non miscibilité du système méthanol-cyclohexane est très étendu. Cependant, nous avons pu construire la partie brutalement descen-

dante de la courbe, caractéristique d'une rapide association à partir du monomère.

Sur les quatre courbes de self-diffusion des alcools on retrouve, pour les faibles valeurs de x_2, cette chute du coefficient D_2^*, révélatrice de l'autoassociation.

Le simple examen de la partie rapidement décroissante des courbes montre que l'association est plus importante pour le méthanol et l'éthanol que pour les butanols. Parmi ces derniers, le *n*-butanol est plus associé que le *t*-butanol, résultat qui peut s'interpréter par des raisons d'encombrement stérique.

Les coefficients de diffusion limites, correspondant à des dilutions infinies, ont des valeurs élevées *qui confirment l'hypothèse de l'existence du seul monomère.* Comme il était facile de le prévoir, ils diminuent lorsqu'on passe du méthanol à l'éthanol, puis aux butanols.

Du point de vue qualitatif, la méthode est extrêmement sensible. Comme nous l'avons plusieurs fois signalé, les courbes de self-diffusion sont très influencées par les variations d'interactions moléculaires ([6]). Par exemple, nous avons pu mettre en évidence, sans ambiguïté, la faible autoassociation du thiazole alors que les méthodes classiques étaient à la limite de leur sensibilité.

L'analyse quantitative des courbes diffusiométriques d'autoassociation pose des problèmes difficiles, lorsqu'il existe des complexes dont le degré d'association est supérieur à celui des dimères. Les équilibres successifs entraînent alors des irrégularités visibles sur les courbes des alcools des figures 2, 3 et 4. Mais nous pensons qu'en faisant appel aux résultats obtenus par des méthodes classiques telles que la spectrographie ou la mesure des permittivités électriques, ces problèmes peuvent être en partie résolus.

(*) Séance du 24 juin 1968.

([1]) J. J. Fox et A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc.*, 162 A, 1937, p. 419.
([2]) J. Dos Santos, P. Pineau et H. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 690.
([3]) J. Salvinien et B. Brun, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1387.
([4]) J. A. Anderson et K. Saddigton, *J. Chem. Soc.*, 5, 1949, p. 381.
([5]) J. H. Wang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 510.
([6]) B. Brun, *Thèse*, Montpellier, 1967.

(Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, avenue Abbé-Paul-Parguel, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Combinaison du formaldéhyde avec les sels d'ammonium en milieu aqueux.* Note (*) de MM. **Théophile Yvernault** et **Jean-Yves Gal**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente (1) concernant le dosage des ions ammonium par la soude en présence d'un excès de formaldéhyde, nous avons noté que la courbe de titrage présente un domaine où le pH continue à évoluer plusieurs minutes après chaque nouvelle addition de soude.

L'explication la plus simple des phénomènes observés lors du dosage serait que la formation d'hexaméthylènetétramine n'est rapide qu'en milieu alcalin. C'est ce qu'avaient déjà admis Cambier et Brochet (2).

En outre, ces auteurs pensaient avoir démontré qu'il existe un équilibre entre le chlorure d'ammonium, le formaldéhyde et différents produits intermédiaires, le terme ultime étant l'hexaméthylènetétramine, qui serait instable en milieu acide.

En fait, dans les conditions du dosage, l'hexaméthylènetétramine est parfaitement stable en milieu acide comme nous l'avons vérifié sur une solution témoin.

Nous avons par la suite étudié systématiquement l'action de 10 ml d'une solution de formaldéhyde à 30 % non neutralisé renfermant l'équivalent de 1,7 ml d'acide formique 0,1 N sur 10 ml de chlorure d'ammonium 0,1 M, le mélange étant dilué à 100 ml. Si l'hypothèse de la transformation complète des ions ammonium en hexaméthylènetétramine était vérifiée on devrait avoir finalement en présence dans la solution l'équivalent de 7,5 ml d'acide chlorhydrique 0,1 N + 2,5 ml de chlorhydrate d'hexaméthylènetétramine 0,1 N + 1,7 ml d'acide formique 0,1 N. Nous avons donc préparé à partir d'hexaméthylènetétramine cristallisée deux mélanges ayant cette composition, (*a*) sans formaldéhyde, (*b*) en présence de formaldéhyde, que nous avons dosés par la soude (*fig.* 1).

Dans les deux cas on obtient une courbe de neutralisation parfaitement régulière sans instabilité des mesures de pH. Il est possible ensuite de neutraliser les solutions alcalines obtenues par une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N et l'on obtient encore une courbe régulière qui est superposable à la précédente.

Outre l'effet tampon déjà observé (1), signalons que la présence du formaldéhyde semble modifier le pK_A de l'ion hexaméthylènetétramonium puisque si l'on trouve bien la valeur indiquée dans les tables $pK_A = 5$ (non corrigé) dans le premier mélange (*a*), on trouve $pK_A = 5,7$ (non corrigé) lorsqu'on opère en présence de formaldéhyde (*b*). C'est donc *la courbe de dosage relative à ce dernier cas, qui nous a servi de courbe témoin pour la suite du travail.*

Conditions de formation de l'hexaméthylènetétramine. — A. Nous avons préparé une série d'échantillons dont la composition initiale était la suivante :

— 10 ml de formaldéhyde à 30 % non neutralisé;

— 80 ml d'eau distillée;

— V ml de soude 0,1 N avec V = 0, 1, ..., 13;

— 10 ml d'une solution de chlorure d'ammonium 0,1 M (l'addition de cette dernière solution constituant l'instant initial de la réaction).

Pour des volumes de soude inférieurs à 11,7 ml (point équivalent), le pH décroît assez rapidement durant le premier quart d'heure. Ensuite son évolution est très lente. Entre $t = 3$ h et $t = 15$ h la diminution de pH est peu supérieure à celle d'une solution de formaldéhyde placée dans les mêmes conditions. Pour des volumes de soude égaux ou supérieurs à 11,7 ml le pH définitif est atteint presque instantanément. Les variations étant toujours faibles après 1 h, nous avons porté sur un graphique (*fig.* 2 *a*) les valeurs de pH de chaque échantillon à cet instant, en fonction du volume de soude 0,1 N ajouté initialement. Sur ce même graphique nous avons reporté la courbe de neutralisation témoin (*fig.* 1 *b*). Si les courbes sont pratiquement superposables à partir d'un volume de soude voisin de 11,7 ml, en milieu plus acide la courbe déduite des mesures cinétiques est nettement au-dessus de la courbe témoin.

B. Après avoir conservé 24 h les échantillons précédents, nous avons ajouté un volume V (0 à 13 ml) d'acide chlorhydrique 0,1 N de façon à neutraliser exactement le volume V de soude 0,1 N ajouté initialement pour effectuer la réaction. En admettant que l'hexaméthylènetétramine formée ne se décompose pas, comme cela se vérifie sur la solution témoin, chaque échantillon doit prendre un pH d'autant plus acide et d'autant plus voisin du pH initial de cette solution témoin qu'il y a eu plus d'hexaméthylènetétramine formée. En fait, quel que soit l'échantillon, les mesures de pH ne sont stables que 24 h après la neutralisation. Nous avons alors reporté ces valeurs de pH en fonction de V. Comme la figure 2 le laissait supposer, la quantité de protons libérés est d'autant plus grande que la combinaison du formaldéhyde et du chlorure d'ammonium s'est effectuée en milieu plus alcalin. Mais pour des volumes V supérieurs à 10 ml, le pH n'atteint qu'une limite égale à 2,5 au lieu de 2,2 pour la solution témoin. Même en milieu alcalin la formation d'hexaméthylènetétramine en solution diluée ($NH_4^+ = 10^{-2}$ M) n'est donc pas totale après 24 h de réaction.

C. Sur des échantillons conservés à pH 10 (V = 13 ml) nous avons opéré de deux façons différentes :

— soit tracer la courbe de neutralisation par une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N;

— soit ajouter instantanément 13 ml d'acide chlorhydrique 0,1 N et tracer immédiatement la courbe de neutralisation par la soude 0,1 N.

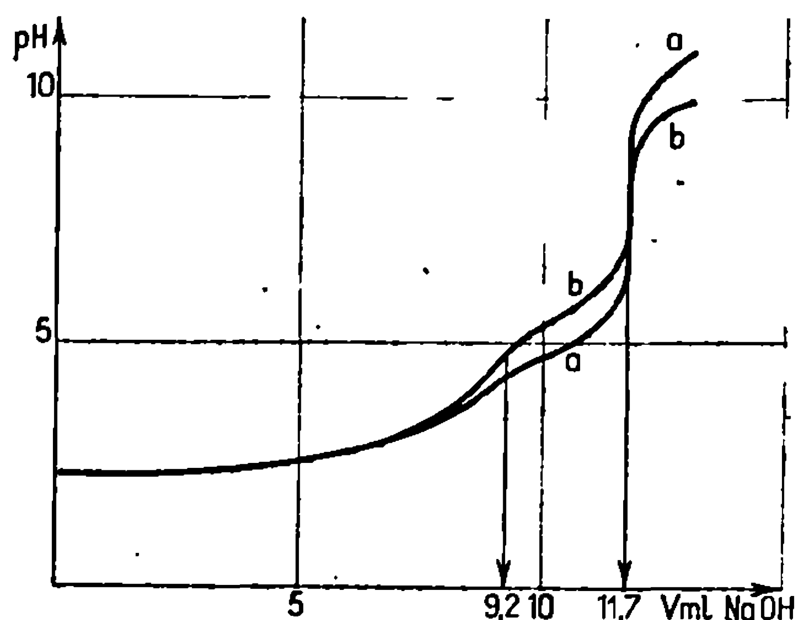


Fig. 1.

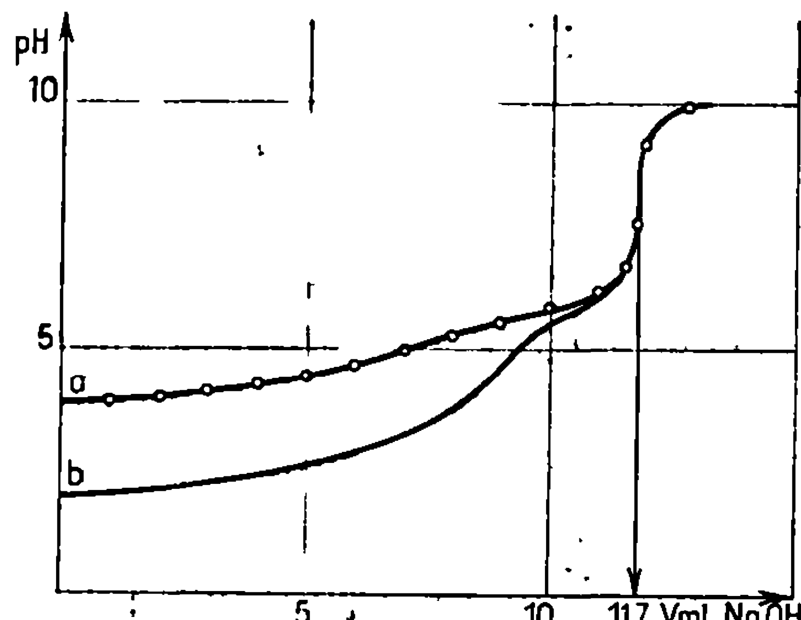


Fig. 2.

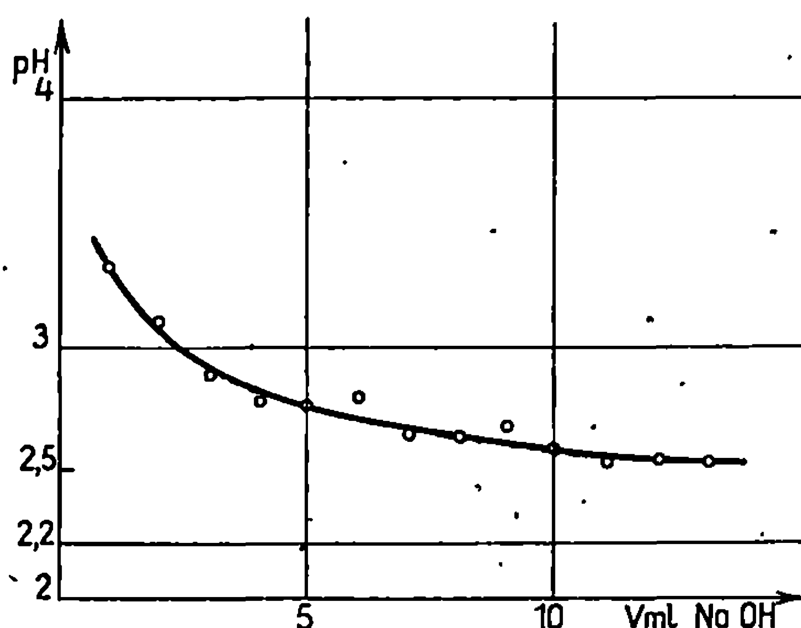


Fig. 3.

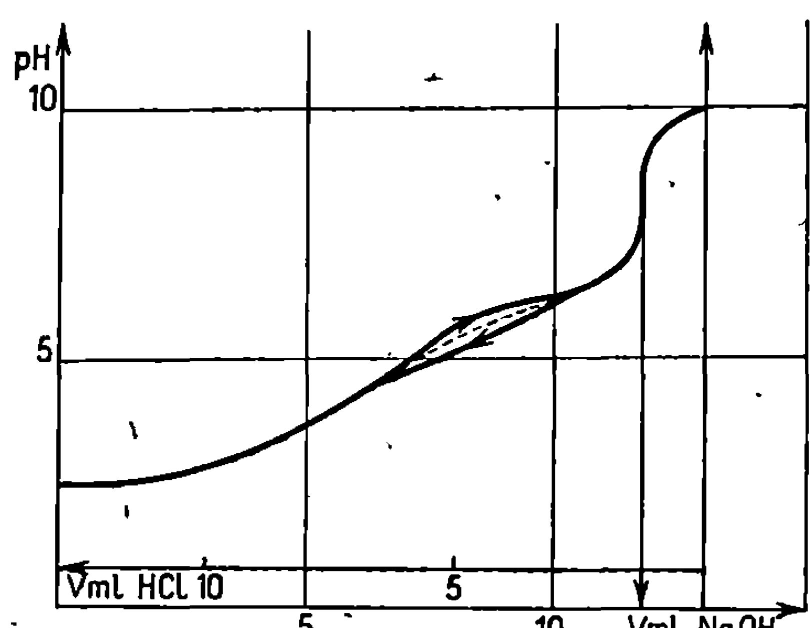


Fig. 4.

Fig. 1. — Dosage par la soude 0,1 N de :
(*a*) 10 ml HCl 0,1 N + 2,5 ml hexaméthylènetétramine 0,1 M + 1,7 ml HCOOH 0,1 N;
(*b*) 10 ml HCl 0,1 N + 2,5 ml hexaméthylènetétramine 0,1 M + 10 ml formaldéhyde non neutralisé.

Fig. 2. — Influence du volume de soude 0,1 N ajouté, sur le pH après 1 h de réaction :
(*a*) Tracé déduit des mesures cinétiques;
(*b*) Courbe témoin (*fig.* 1 *b*).

Fig. 3. — Valeurs des pH, 24 h après neutralisation par HCl 0,1 N.

Fig. 4. — Courbes de neutralisation par NaOH ou par HCl 0,1 N du mélange réactionnel conservé 1 h à pH 10 et 20°C.

Pour les deux techniques existe la zone de pH comprise entre 4,5 et 6 déjà signalée [1], dans laquelle les mesures de pH présentent un même caractère évolutif. En faisant des lectures immédiates on obtient pour des échantillons d'une même durée de conservation deux courbes situées de part et d'autre d'une courbe limite. En dehors de cette zone on obtient de façon instantanée des tracés identiques qui sont très voisins de la courbe témoin au-dessus de pH 6 (*fig.* 4). On retrouve sur la courbe limite qu'il n'y a pas immédiatement libération de l'acidité forte correspondant à la formation totale de l'hexaméthylènetétramine. Pour des échantillons

correspondant à des durées de conservation croissantes on vérifie que cette courbe tend bien vers la courbe témoin.

INTERPRÉTATION. — La combinaison du formaldéhyde sur les groupements $-NH_2$ conduit à la formation d'imines qui sont moins basiques que l'ammoniaque. Dans le cas de l'ammoniaque on peut envisager que le formaldéhyde se combine rapidement pour donner la méhylimine ou son trimère; mais l'imine formée possède encore un hydrogène mobile susceptible de se combiner lui aussi au formaldéhyde. Si cette transformation conduisait directement à l'hexaméthylènetétramine il y aurait transformation de composés possédant une fonction basique par atome d'azote en un composé possédant une fonction basique pour quatre atomes d'azote. Comme cette formation n'est pas immédiate, nous sommes conduits à supposer l'existence d'un composé intermédiaire isomère qui se formerait entre pH 4,5 et 6, et qui aurait une fonction basique de force voisine de celle de l'hexaméthylènetétramine. La transformation de ce composé en hexaméthylènetétramine pourrait se faire progressivement au-delà de pH 6 sans grande modification du pH, ce qui expliquerait, d'une part la stabilité des courbes de neutralisation dans ce domaine, d'autre part la similitude avec la solution témoin. Ce composé intermédiaire serait instable en milieu acide, ce qui expliquerait les phénomènes observés entre pH 4,5 et 6, et sa transformation en hexaméthylènetétramine se ferait de façon irréversible mais lentement en solution diluée. Les travaux de Cambier et Brochet ([2]) les ont conduits à attribuer à l'hexaméthylènetétramine la formule : $N(CH_2-N=CH_2)_3$; nous pensons que cette formule pourrait mieux convenir au composé isomère envisagé ici et que nous n'avons pas encore isolé.

Si la spectrographie ultraviolette permet elle aussi d'en suggérer l'existence, elle ne nous a pas permis de le caractériser d'une façon certaine.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

([1]) J.-Y. GAL, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 70.

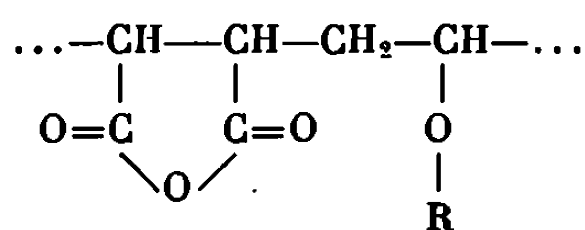
([2]) CAMBIER et BROCHET, *Comptes rendus*, 120, 1895, p. 105.

(*Laboratoire de Chimie générale, C. S. U.,*
123, *rue Albert-Thomas, Limoges, Haute-Vienne*).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interactions ioniques dans les solutions aqueuses de polyélectrolytes et de polysavons anioniques.* Note (*) de MM. Emile Pefferkorn, Adrien Schmitt et Raphaël Varoqui, présentée par M. Georges Champetier.

Les résultats préliminaires que nous apportons ici ont pour but d'illustrer qualitativement les différences essentielles de comportement entre les polyélectrolytes classiques et quelques polysavons en solution aqueuse.

a. Le caractère amphipathique des molécules de polysavons leur confère en solution des propriétés originales aussi bien du point de vue morphologique que du point de vue des interactions ioniques. Pour entreprendre l'étude de ces phénomènes nous avons préparé par polymérisation radicalaire de l'anhydride maléique et de différents éthers vinyliques, une série de copolymères alternés de formule générale



R est un groupement alcoyle qui peut renfermer un nombre variable d'atomes de carbone.

Dans le tableau I sont résumées les caractéristiques des polyacides carboxyliques obtenus par hydrolyse des anhydrides en solution aqueuse.

TABLEAU I.

Polymère.	$\overline{M}_w$.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ ($c = 0,3$ g/dl).
G 119 ($R = CH_3$)	202 000	1000
G 169 ($R = CH_3$)	730 000	–
PS 10 ($R = C_{10}H_{21}$)	98 000	32,5
PS 16 ($R = C_{16}H_{33}$)	102 000	12,4

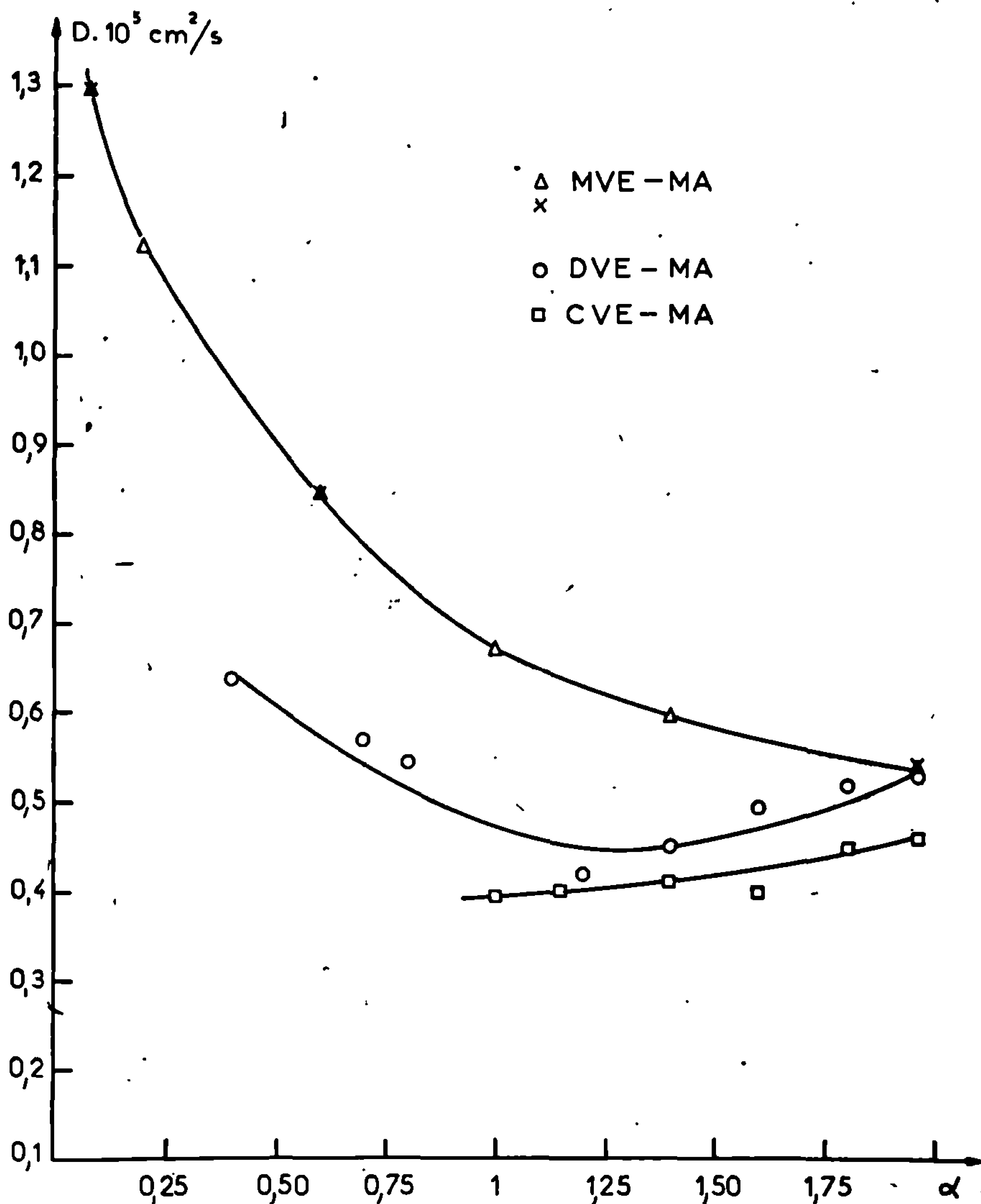
Nous avons reporté dans ce tableau les valeurs des viscosités spécifiques déterminées sur les sels de sodium des polymères dans l'eau pure à une concentration égale à 0,3 g/dl.

Les faibles valeurs des viscosités des polysavons, comparées à celles des polyélectrolytes, ont été expliquées en admettant la formation en solutions aqueuses de micelles monomoléculaires très compactes dues à l'existence de liaisons hydrophobes à l'intérieur de la molécule de polysavon [(1), (2)].

b. Pour étudier dans ces systèmes les interactions électrostatiques du type polyion-ion compensateurs, nous avons mesuré la vitesse

d'autodiffusion des ions sodium en relation avec l'état d'ionisation des polyions ([3]).

Pour déterminer le coefficient d'autodiffusion des petits ions on a utilisé la technique du capillaire d'Anderson et Saddington ([4]). On établit dans



une cellule de diffusion un gradient de concentration en particules marquées (isotope ^{22}Na) et l'on détermine la vitesse du processus d'échange isotopique en mesurant en fonction du temps le flux d'ions radioactifs à travers une section du capillaire.

Si C_m est la concentration exprimée en unités monomères de polyélectrolyte par unité de volume; α le degré de neutralisation stœchiométrique de l'acide par NaOH et ρ la fraction d'isotopes traceurs, le coeffi-

cient d'autodiffusion D de l'ion dans la solution est donné en fonction du flux radioactif $\mathcal{J}^*$ par

$$\mathcal{J}^* = DC_m \alpha \nabla \rho,$$

$\nabla \rho$ est le gradient de la fraction marquée.

Sur la figure 1 on a porté en fonction de α ($\alpha = 2$ pour 100 % de neutralisation) les valeurs de D déterminées expérimentalement pour les polyélectrolytes et les polysavons pour $C_m = 5.10^{-3}$ monomoles/litre à 25°C.

En l'absence d'interactions spécifiques polyions-ions compensateurs, D devrait être approximativement égal à $1,32.10^{-5}$ cm²/s quel que soit α; cette valeur est celle que l'on mesure pour la diffusion de l'ion dans les solutions de chlorure de sodium à même force ionique; on remarque que nos mesures donnent pour α voisin de zéro, une valeur de D très voisine de ce chiffre. On peut expliquer la décroissance régulière de D avec α pour G 119 et G 169 en admettant que le champ électrostatique du polyion diminue considérablement l'activité des ions métalliques et qu'une certaine fraction de ces ions immobilisés au voisinage immédiat du polyion ne contribue pas au flux de diffusion [5]. Les phénomènes se modifient de façon significative lorsqu'on observe le comportement des polysavons. Le coefficient D passe par une valeur minimale pour PS 10 et croît à partir de 50 % de neutralisation pour PS 16. Il est intéressant de constater que la mobilité ionique est d'autant plus réduite que le polymère est plus hydrophobe, résultat qui a déjà été mis en évidence par des mesures de conductibilités équivalentes [6].

Pour expliquer l'activité anormalement basse des petits ions dans ces systèmes, on peut envisager plusieurs hypothèses :

1° La molécule très compacte de polysavon est quasi imperméable à l'eau et une fraction d'ions compensateurs non solvatés incluse à l'intérieur de la micelle monomoléculaire ne contribue que faiblement au transport ionique. (Ce raisonnement suppose que la mobilité du polyion est toujours petite comparée à celle des cathions.)

2° On peut aussi imaginer une particule plus ou moins solvatée de forme sphéroïdale ou ellipsoïdale avec la plupart des groupes polaires sur la surface extérieure de la particule. Une telle configuration impliquerait l'existence d'un potentiel électrostatique considérable au voisinage du polyion et il serait alors raisonnable d'admettre que la plupart des ions métalliques sont retenus au voisinage immédiat de l'interface, soit par attraction électrostatique, soit par formation de paires d'ions.

Il semble que cette dernière hypothèse puisse expliquer qualitativement la remontée de D pour les polysavons aux taux de neutralisation élevés. En effet, pour les fortes valeurs de α, la répulsion électrostatique entre les charges du polyion peut devenir assez importante pour déformer la particule et abaisser la densité effective des charges sur la surface de la

micelle; conjointement l'abaissement du champ électrostatique au voisinage du polyion doit favoriser la libre diffusion des ions.

Les variations avec α du coefficient de sédimentation mesuré pour PS 16 en 0,1 M NaCl (tableau II) corrobore l'hypothèse d'une augmentation des dimensions de la particule avec la charge ionique.

TABLEAU II.

α..............	1	1,3	1,7	2
$S.10^{13}$..........	10,2	6,9	5,3	4,8

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) U. P. Strauss et N. L. Gershfeld, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 747.
(2) T. Nakagawa et H. Inoue, *Kol. Z. Polym.*, 195, 1964, p. 93.
(3) J. R. Huizenga, R. F. Grieger et F. T. Wall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2636 et 4228.
(4) J. S. Anderson et K. Saddington, *J. Chem. Soc.*, Suppl. n° 2, 1949, p. 318.
(5) S. Lifson et J. L. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 36, n° 9, 1962, p. 2410.
(6) R. Varoqui et U. P. Strauss (sous presse).

*(Centre de Recherches sur les Macromolécules,
C. N. R. S., 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dosage direct de l'aluminate tricalcique dans un ciment Portland.* Note (*) de M. **Nicolas Musikas**, présentée par M. Jean Wyart.

Des travaux antérieurs ont montré que l'aluminate tricalcique (3 CaO, Al_2O_3) en atmosphère CO_2 et en présence de fluorure de calcium se transforme quantitativement en 12 CaO, 7 Al_2O_3 avec libération de CaO. Cet oxyde de calcium néoformé, se carbonate. Dans un ciment Portland la détermination de la teneur en aluminate tricalcique, suivant ce principe, a été rendue possible grâce à la dissolution sélective préalable des silicates calciques car le silicate tricalcique donnerait une réaction similaire.

L'aluminate tricalcique est l'une des quatre phases principales du clinker de ciment Portland. Le dosage de cette phase n'a pas encore reçu de solution satisfaisante. La diffraction quantitative de rayons X n'atteint que la partie bien cristallisée de cet aluminate, la « composition potentielle » calculée à partir de l'analyse chimique correspond à un état d'équilibre qui n'est pas obtenu industriellement.

Le présent travail, réalisé dans le cadre de l'analyse minéralogique des ciments Portland, propose une méthode directe de dosage de l'aluminate tricalcique par analyse chimique rationnelle.

L'aluminate tricalcique instable à 1100°C se décompose en présence de fluorure de calcium avec libération de CaO par formation de 12 CaO, 7 Al_2O_3, combinaison plus stable ([1]).

En présence de CaF_2 et en atmosphère CO_2, il se forme vers 700°C une phase liquide $CaCO_3$-CaF_2 qui augmente de façon notable la vitesse de décomposition de l'aluminate tricalcique ([2]).

La réaction mise en jeu est la suivante :



$$7(3CaO, Al_2O_3) + 9CO_2 \rightarrow 12CaO, 7Al_2O_3 + 9CaCO_3.$$

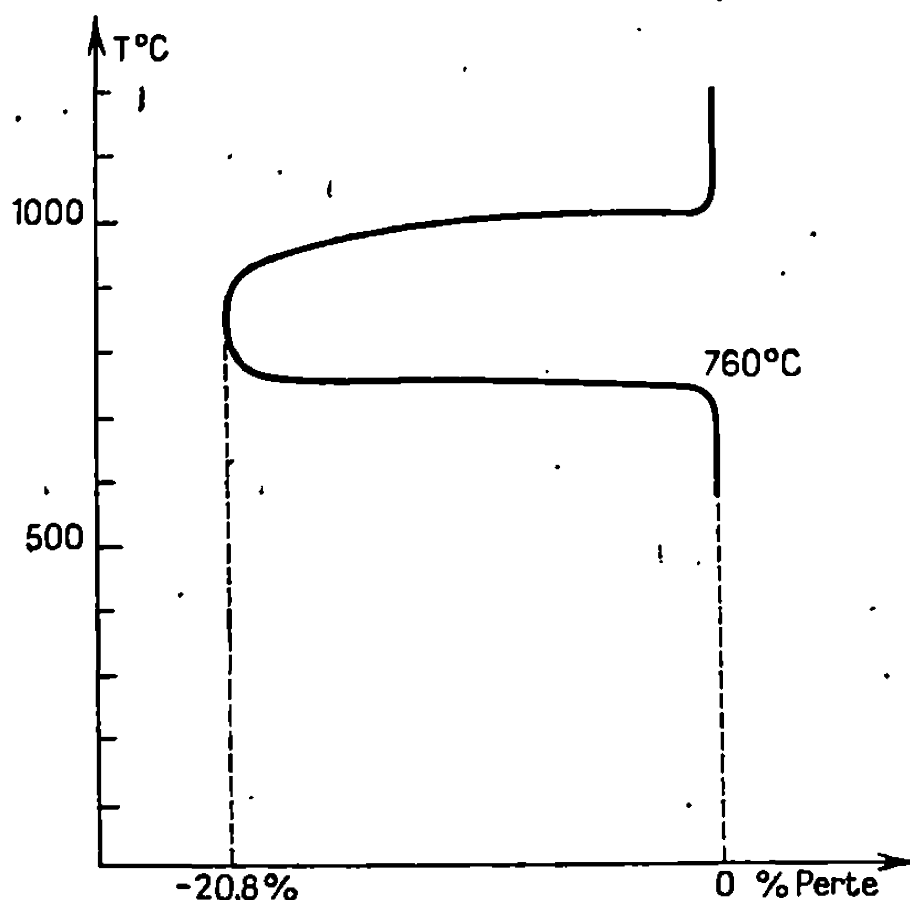
Le silicate tricalcique (SiO_2, 3 CaO) donnant une réaction similaire ([3]), il est nécessaire de dissoudre sélectivement les silicates calciques d'un clinker de ciment Portland [([4]), ([5])] pour doser directement l'aluminate tricalcique (la phase aluminoferritique est inerte dans ces conditions).

Le domaine de température dans lequel s'effectue la réaction s'étend de 760 à 900°C, ainsi que le montre la courbe d'analyse thermopondérale (*fig.* 1); celle-ci permet en outre de vérifier la stœchiométrie de la réaction.

La carbonatation de CaO libéré par la décomposition de 3 CaO, Al_2O_3 est quantitative comme le prouve la diffractométrie de rayons X effectuée sur les résidus.

Ce dosage peut être étendu aux ciments composés grâce à la possibilité d'extraire le clinker [6] et d'en déterminer la teneur [7]. Il s'effectue alors selon le schéma suivant :

— séparation et détermination de la teneur en clinker;
— dissolution sélective des silicates calciques;
— dosage direct de l'aluminate tricalcique par traitement de l'insoluble.



Cette méthode donne des résultats parfaitement reproductibles. Les résidus soumis à l'analyse par diffractométrie de rayons X ont montré :

— la présence des composés ($12\,CaO$, $7\,Al_2O_3$), $CaCO_3$, ($4\,CaO$, Al_2O_3, Fe_2O_3);
— l'absence des composés ($3\,CaO\ Al_2O_3$), ($2\,CaO\ SiO_2$) et ($3\,CaO\ SiO_2$).

(*) Séance du 8 juillet 1968.

[1] W. Eitel, *Zement*, 30, 1941, p. 17.
[2] B. Courtault, *Rev. Mat. Construction*, n° 572, 1963.
[3] P. Longuet, *Rev. Mat. de Construction*, n° 540, 1960.
[4] H. G. Migdley, *The Chemistry of cements*, Academic Press, I, 1964, p. 109-111.
[5] J. Schwartz, *Contribution à l'étude de la phase aluminoferritique des clinkers de ciment Portland*, Mémoire d'Ingénieur C. N. A. M., 1967.
[6] N. Musikas, *Bull. de Liaison des Labo. routiers*, n° 27, 1967, p. 3-1 à 3-7.
[7] N. Musikas, *Détermination des teneurs en constituants secondaires dans un ciment Portland composé*, Mémoire d'Ingénieur C. N. A. M., 1968.

(*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Service de Chimie, 58, boulevard Lefebvre, Paris, 15e.*)

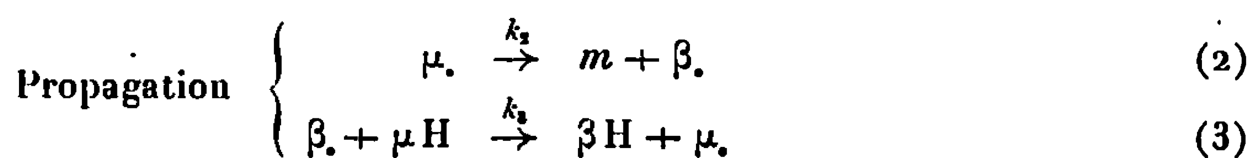
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Inhibition, par le propène, de la pyrolyse homogène du néopentane.* Note (*) de MM. **François Baronnet, Marjan Dzierzynski, René Martin** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

On étudie, par chromatographie gazeuse, l'influence inhibitrice du propène sur la pyrolyse homogène du néopentane. Les effets observés peuvent être interprétés quantitativement à l'aide d'un mécanisme général d'inhibition et d'accélération.

1. *A l'instant initial*, le mécanisme de *pyrolyse homogène* d'une substance organique peut souvent être *schématisé* comme suit, en utilisant le symbolisme « β, μ » (1) :



Initiation : $\mu H \xrightarrow{k_1}$ radicaux libres (1)



Propagation
$\mu. \xrightarrow{k_2} m + \beta.$ (2)
$\beta. + \mu H \xrightarrow{k_3} \beta H + \mu.$ (3)

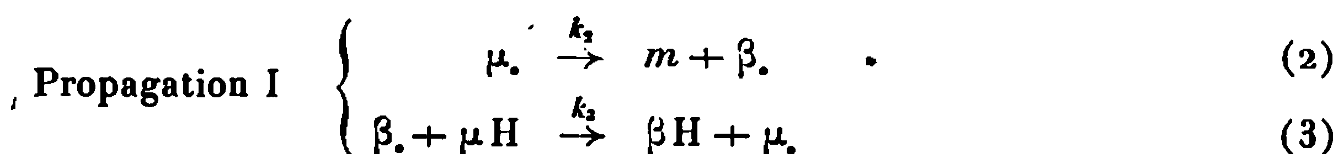
Terminaison : Processus (ββ), (βμ) et (μμ) de destruction, deux à deux, des radicaux β. et μ.

Dans ce schéma, μH représente la substance organique pyrolysée, μ. désigne le radical libre porteur de chaînes qui se décompose *monomoléculairement* et β. celui qui réagit *bimoléculairement* avec μH. Enfin, *m* et βH désignent les produits principaux de pyrolyse de μH.

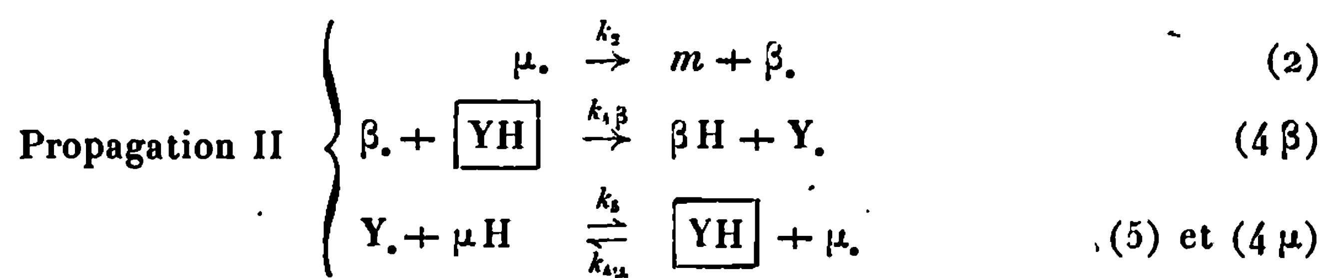
Divers corps hydrogénés permettent de diminuer ou d'augmenter la vitesse initiale de pyrolyse de substances organiques; c'est ainsi, par exemple, que le propène (2) inhibe, tandis que HCl (3) et H_2S (4) accélèrent certaines décompositions. Pour tenter de donner une interprétation *synthétique* de ces effets d'*inhibition* ou d'*accélération*, nous avons proposé et analysé le mécanisme symbolique suivant (5), où YH représente le corps hydrogéné ajouté :



Initiation : $\mu H \xrightarrow{k_1}$ radicaux libres (1)



Propagation I
$\mu. \xrightarrow{k_2} m + \beta.$ (2)
$\beta. + \mu H \xrightarrow{k_3} \beta H + \mu.$ (3)



Propagation II
$\mu. \xrightarrow{k_2} m + \beta.$ (2)
$\beta. + \boxed{YH} \xrightarrow{k_{4\beta}} \beta H + Y.$ (4 β)
$Y. + \mu H \underset{k_{4\mu}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} \boxed{YH} + \mu.$ (5) et (4 μ)

Terminaison : Processus ($\beta\beta$), ($\beta\mu$), ($\mu\mu$), (βY), (μY) et (YY) de destruction, deux à deux, des radicaux $\beta_.$, $\mu_.$ et $Y_.$.

Ce mécanisme suppose essentiellement que les radicaux libres $\beta_.$ et $\mu_.$ (porteurs de chaînes dans la décomposition de μH pur) peuvent réagir avec YH en donnant un nouveau radical libre $Y_.$ thermiquement stable, mais susceptible de réagir avec μH en régénérant YH.

On peut montrer ([5]) que, dans le cas général, YH exerce, *à la fois*, une influence *inhibitrice* et une influence *accélératrice* sur la pyrolyse de μH.

2. Bornons-nous maintenant à considérer le *cas limite* suivant :

$$k_3(\mu H)_0 \ll k_2.$$

Alors, en l'absence de YH, on a $(\mu_.) \ll (\beta_.)$ et la terminaison des chaînes implique essentiellement le processus ($\beta\beta$). La décomposition thermique du *néopentane* (μH) vers 500°C relève précisément de ce cas limite ([6]). Supposons qu'en première approximation, on ait

$$k_{\beta Y} = 2\,(k_{\beta\beta}\,k_{YY})^{\frac{1}{2}}.$$

On peut montrer ([5]) qu'alors, le résultat *global* des deux influences opposées de YH est une *inhibition* de la pyrolyse de μH, si l'on a

$$\frac{k_3}{k_5}\left(\frac{k_{YY}}{k_{\beta\beta}}\right)^{\frac{1}{2}} > 1.$$

De plus, tant que la concentration initiale de YH n'est pas trop élevée, le rapport des vitesses initiales de pyrolyse de μH en présence ou en l'absence de YH est sensiblement donné par la relation

$$\text{(I)}\qquad \frac{(V_0)_{\mu H, YH}}{(V_0)_{\mu H}} \simeq \frac{1 + a\,\dfrac{(YH)_0}{(\mu H)_0}}{1 + b\,\dfrac{(YH)_0}{(\mu H)_0}},$$

avec

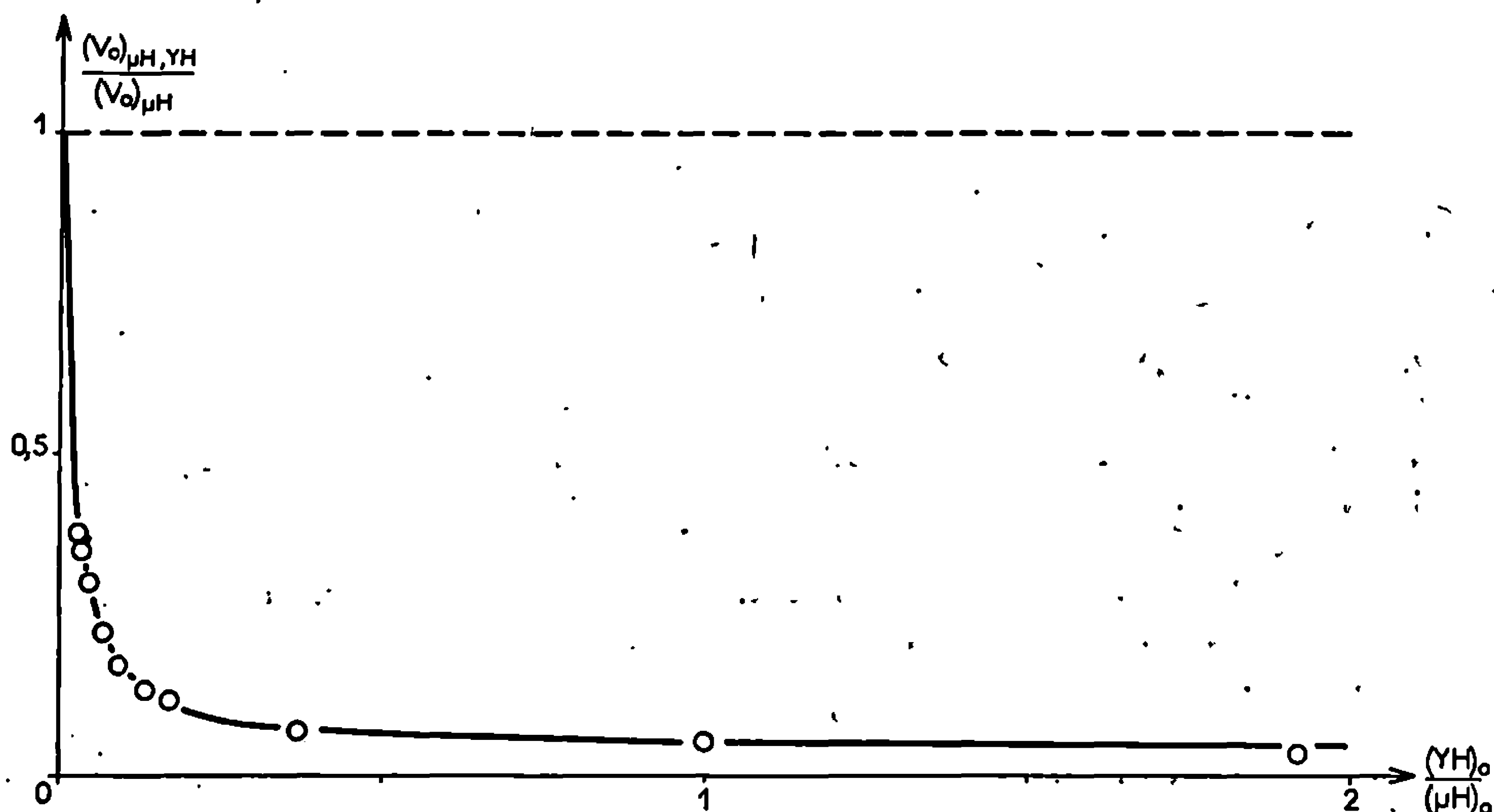
$$a = \frac{k_{4\beta}}{k_3} \qquad \text{et} \qquad b = \frac{k_{4\beta}}{k_5}\left(\frac{k_{YY}}{k_{\beta\beta}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

La relation (I) peut encore s'écrire

$$\text{(II)}\qquad \frac{(V_0)_{\mu H}}{(V_0)_{\mu H} - (V_0)_{\mu H, YH}} \simeq \frac{1}{1 - \dfrac{a}{b}} + \frac{1}{b - a}\,\frac{(\mu H)_0}{(YH)_0}.$$

3. Nous avons effectivement observé une telle relation linéaire (II) en étudiant, par chromatographie gazeuse, la *pyrolyse du néopentane* (μH) *inhibée par le propène* (YH). Dans cet exemple, $\mu_.$ représente le radical néopentyle, $\beta_.$ le radical méthyle et $Y_.$ le radical allyle; *m* représente l'isobutène et βH le méthane.

L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue permettent d'évaluer les paramètres *a* et *b* et de tracer la courbe représentant les variations de $[(V_0)_{\mu H, YH}/(V_0)_{\mu H}]$ avec $[(YH)_0/(\mu H)_0]$ (*figure*); l'accord entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant.



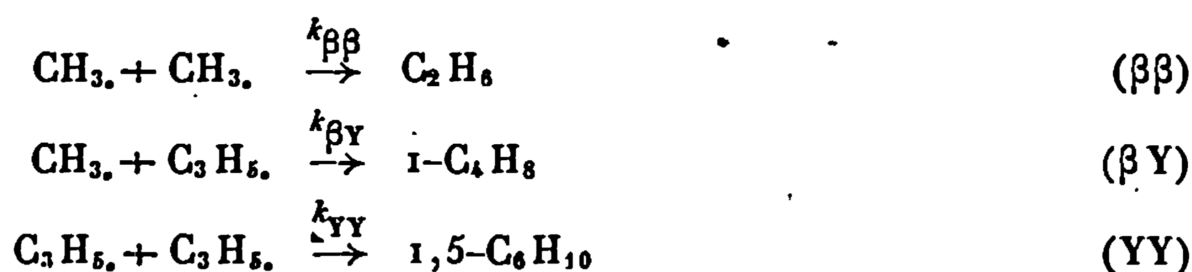
Inhibition par le propène (YH) de la pyrolyse du néopentane (μH).
T = 512°C; $(P_0)_{\mu H}$ = 50 mm de mercure.
—— courbe théorique; O résultats expérimentaux.

L'évaluation précédente de *a* et de *b* conduit à la relation suivante, à 512°C :

$$\frac{b}{a} = \frac{k_3}{k_5}\left(\frac{k_{YY}}{k_{\beta\beta}}\right)^{\frac{1}{2}} \simeq 26.$$

Si k_{YY} était voisin de $k_{\beta\beta}$, le radical libre allyle $CH_2{=}CH{-}CH_2.$ (Y.) ne serait qu'environ 26 fois *moins réactif* [processus (5)] que le radical libre $CH_3.$ (β.) [processus (3)] vis-à-vis du néopentane (μH).

4. On remarquera que dans le cas limite étudié $[k_3(\mu H)_0 \ll k_2]$, les seuls processus importants de terminaison des chaînes de pyrolyse de μH inhibée par YH sont les processus (ββ), (βY) et (YY) [5], soit pour la pyrolyse du néopentane inhibée par le propène :



$$CH_3. + CH_3. \xrightarrow{k_{\beta\beta}} C_2H_6 \qquad (\beta\beta)$$

$$CH_3. + C_3H_5. \xrightarrow{k_{\beta Y}} 1\text{-}C_4H_8 \qquad (\beta Y)$$

$$C_3H_5. + C_3H_5. \xrightarrow{k_{YY}} 1,5\text{-}C_6H_{10} \qquad (YY)$$

Rappelons que le processus (ββ) est le processus prépondérant de terminaison dans la pyrolyse du néopentane pur [6]. D'après Purnell et coll. [7],

la terminaison des chaînes de pyrolyse du propène pur implique, à l'instant initial, les processus (βY) et (YY). Il paraît donc compatible avec ces résultats d'écrire les trois processus ci-dessus pour représenter essentiellement la terminaison des chaînes dans la pyrolyse, *à l'instant initial*, du néopentane en présence de propène. Mais, étant donné la relativement faible stabilité thermique du diallyle, le processus (YY) devient réversible dès qu'un peu de cette dioléfine s'est accumulé.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) P. Goldfinger, M. Letort et M. Niclause, *Volume commémoratif Victor Henri*, Desoer, Liège, 1947-1948, p. 283.

(2) *Cf.* par exemple D. J. Mc Kenney, B. W. Wojciechowski et K. J. Laidler, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 1993; C. P. Quinn, Communication au Symposium *The Kinetics of Pyrolytic Reactions*, 9-11 septembre 1964, Ottawa (Canada).

(3) *Cf.* par exemple K. H. Anderson et S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1677; 40, 1964, p. 3747.

(4) *Cf.* par exemple N. Imai et O. Toyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 328; D. J. Mc Kenney et K. J. Laidler, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 2009.

(5) M. Niclause, R. Martin, F. Baronnet et G. Scacchi, *Rev., Inst. Fr. Pétrole*, 21, 1966, p. 1724.

(6) J. Engel, A. Combe, M. Letort et M. Niclause, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 453.

(7) A. S. Kallend, J. H. Purnell et B. C. Shurlock, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 300, 1967, p. 120.

(*Laboratoire de Chimie générale, E. R. A. n° 136 du C. N. R. S.,*
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode volumétrique pour la détermination expérimentale des isothermes d'adsorption.* Note (*) de M. **Bernard Lespinasse**, présentée par M. Maurice Letort.

On propose une variante de la méthode volumétrique employée pour la détermination des isothermes d'adsorption : elle utilise l'information complémentaire fournie par le tracé, en chacun des points de mesure, de la tangente à l'isotherme de compressibilité du gaz en présence de l'échantillon; l'isotherme d'adsorption est obtenue par intégration numérique d'une équation différentielle du premier ordre.

Un essai d'interprétation des résultats de Donnet, Couderc et Papirer [(1), (2)] concernant l'adsorption de l'hélium par les surfaces solides nous conduit à proposer une nouvelle méthode volumétrique pour la détermination des isothermes d'adsorption : cette méthode utilise, en plus des grandeurs fournies par la méthode classique, la pente de l'isotherme de compressibilité du gaz en présence de l'échantillon adsorbant.

1. Appareillage. — L'appareillage, schématisé par la figure 1, comprend principalement une ampoule munie (*a*) d'un piston permettant d'en faire varier le volume, (*b*) d'un manomètre, (*c*) d'un dispositif d'introduction de quantités connues n_t du gaz adsorbable.

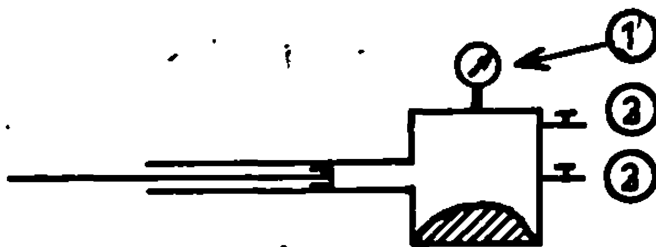


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.
(1) vide; (2) manomètre; (3) introduction de quantités connues de gaz.

L'ampoule contient l'échantillon adsorbant de volume V_{E_1}; on appellera V le volume de l'ampoule vide et du cylindre, V_0 sa valeur particulière pour une position repérée du piston.

2. Technique expérimentale; théorie de la méthode dans le cas ou le gaz adsorbable est parfait. — On introduit dans l'enceinte des quantités croissantes de gaz : soit n_{t_i} le nombre total des moles présentes après l'introduction n° *i*. A l'équilibre, quand $V = V_0$, on lit p_i^0 : c'est l'information de la méthode classique. On procède ensuite à une variation de V (autour de V_0) en vue de tracer une portion de l'isotherme de compressibilité du gaz à l'équilibre en présence de l'échantillon adsorbant : si l'on porte $n_{t_i}RT/p$ en fonction de V, on obtient pratiquement la tangente à cette courbe; sa pente, fonction de p_i^0 vaut

$$K(p_i^0) = \frac{d}{dV}\left(\frac{n_{t_i}RT}{p}\right)_{p=p_i^0} = -n_{t_i}RT\frac{1}{p_i^{0\,2}}\left(\frac{dp}{dV}\right)_{p=p_i^0}. \tag{1}$$

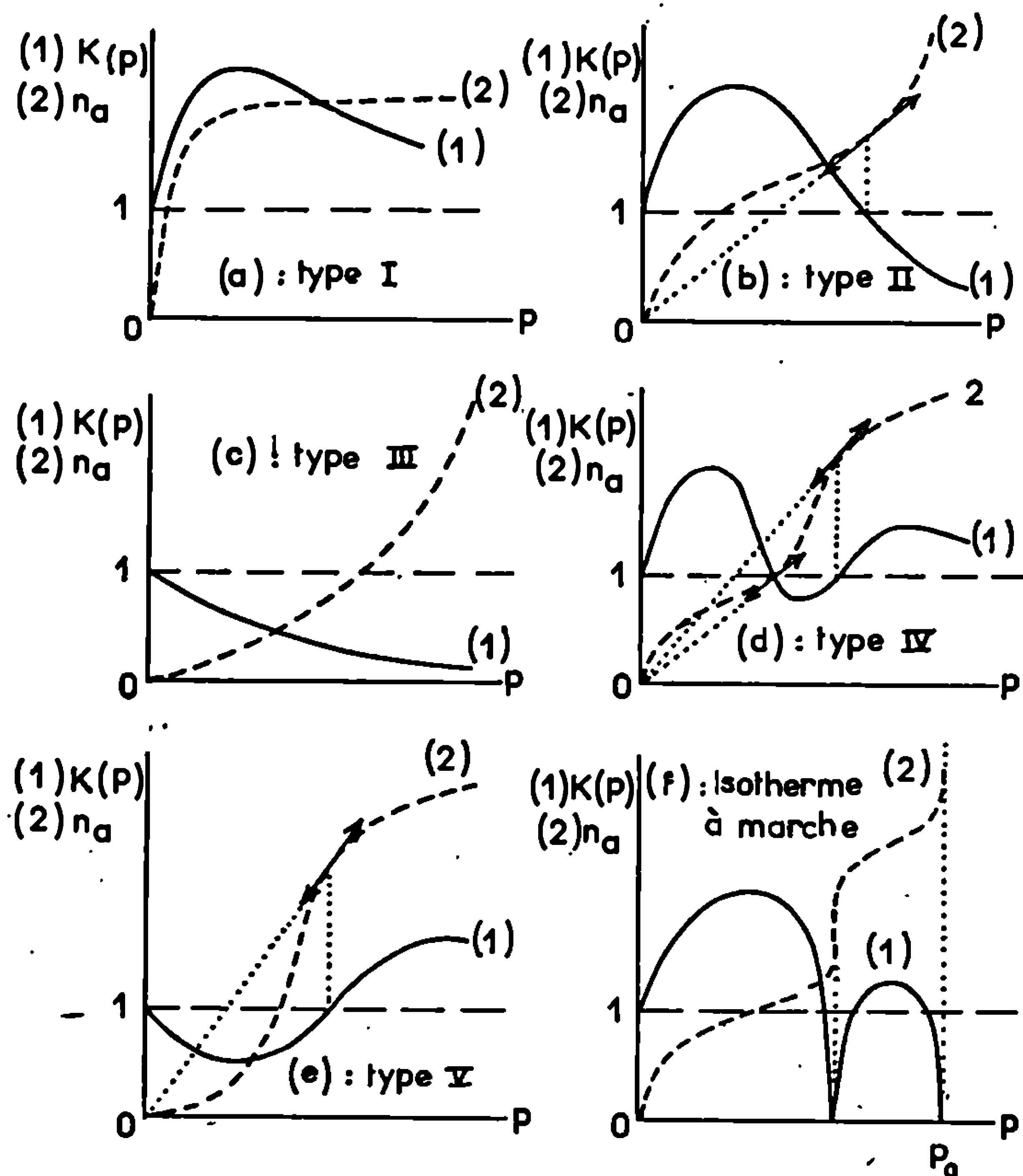


Fig. 2. — Allure des transformées K (*p*).

Le long de l'isotherme de compressibilité, on a évidemment si n_a désigne le nombre des moles gazeuses adsorbées :

$$n_{t_i} = n_a + \frac{p(V - V_{E_1})}{RT}. \tag{2}$$

Effectuer des variations de V (autour de V_0), l'équilibre d'adsorption restant établi et n_{t_i} constant, revient à différencier (2) en $p = p_i^0$, d'où

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{p=p_i^0} = -\frac{p_i^0}{RT\left(\frac{dn_a}{dp}\right)_{p=p_i^0} + V_0 - V_{E_1}}. \tag{3}$$

En portant (3) dans (1) compte tenu de (2) et en supprimant les indices dès lors inutiles, il vient finalement, si $A = RT/(V_0 - V_{E_1})$:

$$K(p) = \frac{1 + \frac{A n_a}{p}}{1 + \frac{A\, dn_a}{dp}}. \tag{4}$$

C'est l'équation différentielle de l'isotherme d'adsorption. D'autres formes de (4) ont été développées, en particulier pour les gaz imparfaits ([3]).

3. Exploitation des résultats. Calcul de l'isotherme d'adsorption. — K(p) étant une fonction expérimentale, l'isotherme d'adsorption s'obtient par intégration numérique de (4) compte tenu d'une condition à la limite telle que $n_a = n^0_{a_j}$ pour $p = p^0_j$, j pouvant éventuellement être égal à 1.

4. Formes caractéristiques des courbes K(p). — L'étude de (4) permet de montrer ([3]) que : 1° K(p) = 1 s'il n'y a pas adsorption; 2° K(p) = 1 chaque fois que la tangente à l'isotherme d'adsorption passe par l'origine; 3° K(p) tend vers zéro avec une tangente de rebroussement verticale quand l'isotherme présente une marche verticale; 4° K(p) tend vers 1 par valeurs supérieures selon $1 + A n_{a\,\max}/p$ quand il y a saturation de l'adsorption pour une valeur $n_a = n_{a\,\max}$.

La forme schématique des courbes K(p) correspondant aux cinq types d'isothermes de la classification B. E. T. et à une isotherme à marche est indiquée sur la figure 2 : elle rend compte de l'allure des courbes expérimentales de Donnet, Couderc et Papirer ([2]).

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) J.-B. Donnet, P. Couderc et E. Papirer, *Colloque du Groupe français d'Étude des Carbones*, Orléans, septembre 1967.

(2) J.-B. Donnet, P. Couderc et E. Papirer, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1656.

(3) B. Lespinasse, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(*Laboratoire de Génie chimique*
de l'Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Méthode de mesure de la chute ohmique dans un circuit potentiostatique et sa correction automatique à l'aide d'un amplificateur opérationnel.* Note (*) de MM. **Jean Clavilier**, **Claude Lamy** et **Pierre Malaterre**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une cellule électrochimique, le courant, en fonction de la fréquence, passe par un maximum qui permet de calculer la résistance de l'électrolyte. Cette valeur détermine la tension de correction à l'entrée d'un système de compensation automatique de la chute ohmique.

La présence d'un terme de chute ohmique, dans la boucle de contre-réaction d'un circuit potentiostatique, limite le contrôle du potentiel de l'électrode étudiée. De nombreux montages électroniques ont été proposés pour réaliser une correction automatique de chute ohmique [(1) à (4)], mais, soit, ils sont limités en bande passante (1), soit ils utilisent un montage complexe [(2), (3)], et de plus ils nécessitent la mesure de la résistance d'électrolyte entre la sonde et l'électrode contrôlée.

La présente Note décrit une méthode de mesure de la chute ohmique et propose un montage électronique simple pour la compenser.

Pour une électrode idéalement polarisable, donc assimilable à un circuit série $R_e C_d$ (R_e, résistance d'électrolyte; C_d, capacité de couche double), la réponse en courant à une perturbation potentiostatique sinusoïdale V_e, de pulsation ω variable et d'amplitude V_0 constante est, en module :

$$i_{th}(\omega) = V_0 C_d \omega (1 + R_e^2 C_d^2 \omega^2)^{-\frac{1}{2}}, \tag{1}$$

avec

$$i_{th}(\omega) \xrightarrow[\omega \to \infty]{} i_l = \frac{V_0}{R_e}. \tag{2}$$

La valeur de la résistance R_e peut donc s'obtenir en traçant expérimentalement la courbe $i(\omega)$ et en déterminant la valeur limite du courant à fréquence élevée [équation (2)]. De plus, un système de correction automatique de chute ohmique (1) consiste à obtenir une tension $R_c i$ proportionnelle au courant (R_c, résistance connue) et à ajouter à la tension de consigne V_e du potentiostat un terme $GR_c i$ (G, gain en tension de la chaîne de contre-réaction positive de la correction), de manière que l'on ait à chaque instant :

$$V_e + GR_c i = V'_e + R_e i,$$

où V'_e est la tension désirée aux bornes de la couche double. La compen-

sation optimale s'obtient donc pour

$$GR_c = R_e. \qquad (3)$$

Le montage réalisé (*fig.* 1) permet la mesure de R_e par l'introduction de V_e dans le mélangeur M et la correction automatique de la chute

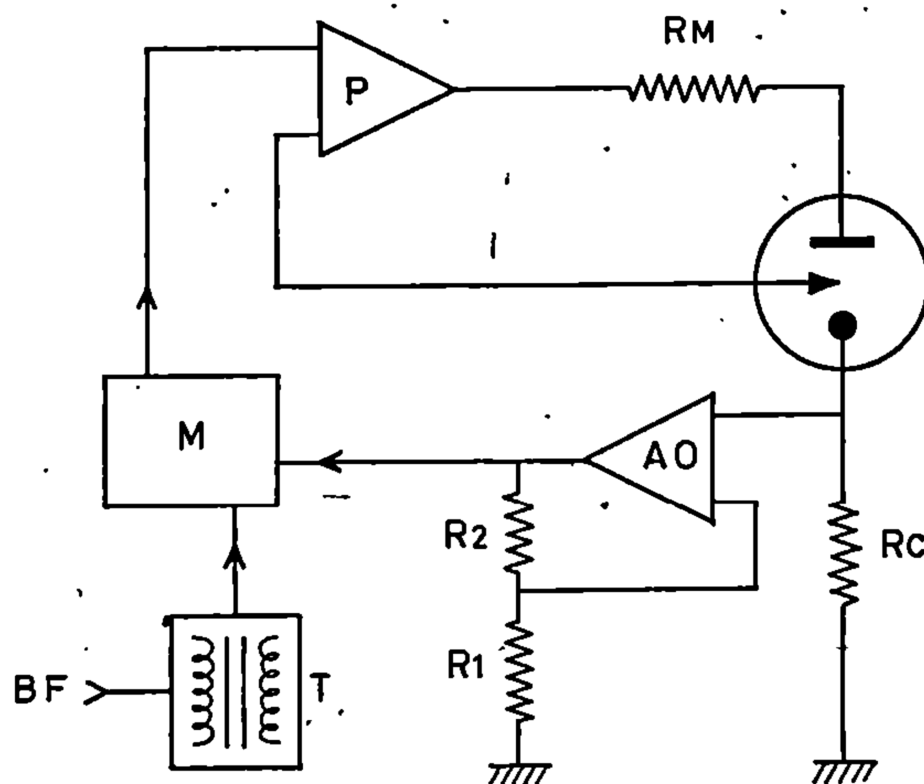


Fig. 1. — Schéma du montage électronique.

ohmique par l'amplificateur opérationnel A. O., qui prélève la tension $R_c i$ aux bornes de la résistance R_c, et qui l'introduit, après amplification, dans le mélangeur M. Le gain G est déterminé par les résistances R_1

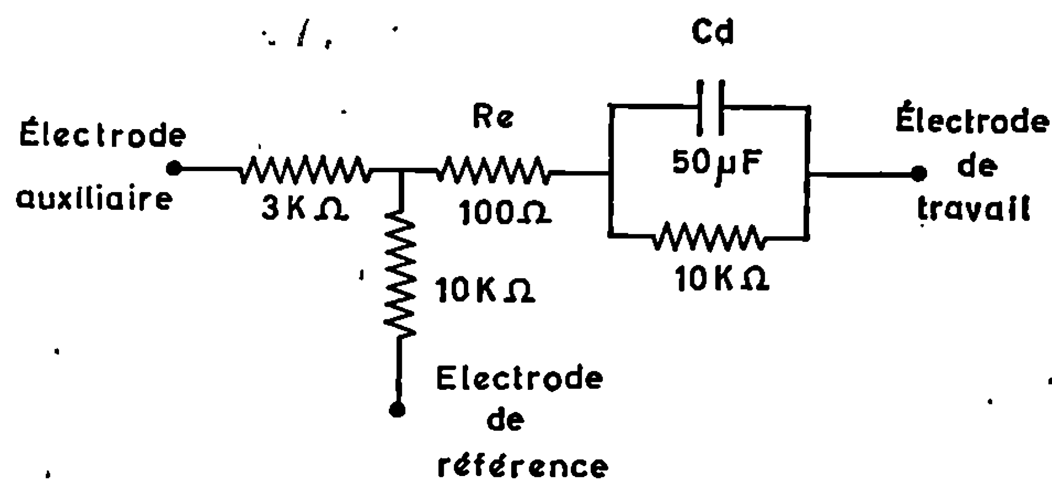


Fig. 2. — Schéma de la cellule fictive.

et R_2, l'équation (3) de compensation de la chute totale $(R_e + R_c)\,i$ devient alors

$$GR_c = \frac{R_1 + R_2}{R_1} R_c = R_e + R_c, \qquad \text{soit} \quad \frac{R_2}{R_1} R_c = R_e.$$

En choisissant $R_1 = R_2$ la compensation optimale s'obtient pour $R_c = R_e$, ce qui est commode d'emploi. De plus, le gain en boucle fermée de l'ampli-

ficateur opérationnel étant 2, il en résulte pour le système de correction une large bande passante (0 à 100 kHz) et une grande stabilité (gain, dérive, etc.).

Les mesures ont consisté en la détermination des courbes $i(\omega)$ pour différentes cellules électrolytiques et pour différentes valeurs de $R_c \leqq R_e$. La tension sinusoïdale imposée, d'amplitude constante V_0 ($2\ mV_{eff}$), délivrée par un générateur B. F. est introduite dans le potentiostat P par l'intermédiaire d'un transformateur T et le courant est mesuré par la tension aux bornes de la résistance R_M.

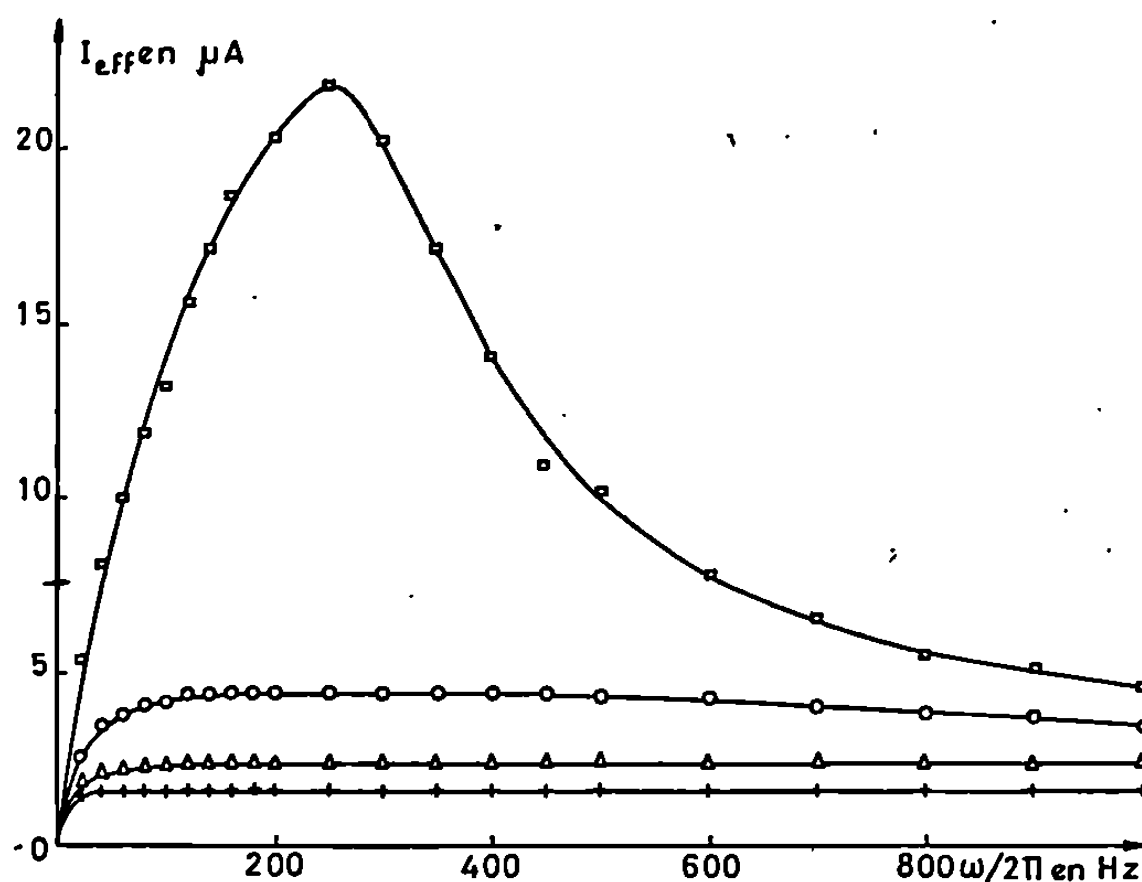


Fig. 3. — Courbe de réponse $i(\omega)$ pour la cellule spéciale Au/H_2SO_4, 0,01 N (+, $R_c = 0$; △, $R_c = 400\ \Omega$; ○, $R_c = 800\ \Omega$; □, $R_c = 1200\ \Omega$).

Les courbes obtenues, pour une cellule fictive (schéma, *fig.* 2), pour une cellule classique Au/H_2SO_4 0,1 N/Pt platiné et pour une cellule spéciale à forte résistance d'électrolyte (géométrie particulière) ont toutes l'allure prévue par l'équation (1). La limite i_l du courant donne, par l'équation (2), la valeur de la résistance d'électrolyte ($R_e = 101,3\ \Omega$ pour la cellule fictive au lieu de 100,1 Ω mesurée au pont). Mais, pour une cellule donnée, réelle ou fictive, les courbes obtenues avec différentes valeurs de R_c présentent en général un maximum (*fig.* 3). Les valeurs de la résistance d'électrolyte non compensée R'_e, déduites de ces maximums, permettent de calculer R_e à partir de la relation approchée $R'_e = R_e - R_c$ (*cf.* tableau I). De plus les valeurs de R_e obtenues avec la cellule spéciale pour H_2SO_4 0,1 N et 0,01 N sont dans un rapport voisin de celui des résistivités (*cf.* tableau II). Enfin la valeur de R_c, pour laquelle le système entre en oscillations est voisine de la valeur de R_e. Tous ces résultats confirment la validité de la méthode de mesure.

TABLEAU I.

$R_c(\Omega)$	0	30	60	90
$R'_e(\Omega)$	102	71,2	39,8	12,0
$R_e(\Omega)$	102	101,2	99,8	102

R_e moyen = 101,3 Ω; Écart moyen ΔR_e = 0,75 Ω.

TABLEAU II.

	H_2SO_4 0,1 N.				H_2SO_4 0,01 N.			
$R_c(\Omega)$	0	40	80	120	0	400	800	1200
$R'_e(\Omega)$	137	95	56	16	1290	882	482	96
$R_e(\Omega)$	137	135	136	136	1290	1282	1282	1296

H_2SO_4 0,1 N. : R_e moyen = 136,0 Ω ; Écart moyen ΔR_e = 0,5 Ω

H_2SO_4 0,01 N. : R_e moyen = 1288 Ω ; ΔR_e = 5,5 Ω

En conclusion, cette méthode de mesure de la résistance d'électrolyte donne des résultats approchant à mieux de 1,5 % la valeur réelle. De plus, le système de correction automatique de chute ohmique par amplificateur opérationnel fonctionne parfaitement dans la bande de fréquence utilisée (0 à 10 kHz). Pour augmenter la bande passante, on analysera le fonctionnement du système asservi, et l'on examinera le comportement des différents éléments du circuit.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) M. BONNEMAY, E. LEWARTOWICZ, A. A. PILLA et E. POIRIER D'ANGE D'ORSAY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 914.
(2) D. POULI, J. R. HUFF et J. C. PEARSON, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 382.
(3) G. LAUER et R. A. OSTERYOUNG, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 1106.
(4) R. KOOPMANN, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 72, 1968, p. 43.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la fragilisation du fer par l'hydrogène.* Note (*) de Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les travaux effectués au laboratoire de Vitry, nous ont amenée à proposer comme origine de la fragilisation du fer par l'hydrogène, la recombinaison des protons en hydrogène moléculaire en certains sites préférentiels que nous avons précisés.

Les récentes théories de la fragilisation par l'hydrogène supposent pour la plupart, l'existence d'un réseau métallique contenant des défauts [(1) à (6)]. Ces défauts sont appelés vides, fissures de Griffith, dislocations empilées formant des fissures, etc.



Courbes de traction d'échantillons de fer électrolytique chargés en hydrogène pendant des temps croissants.

Cette Note tend à préciser deux points : nature des défauts et leur évolution lors du chargement en hydrogène.

Dans une Note antérieure (7), la disparition de la discontinuité à la limite élastique sur les courbes de traction du fer chargé en hydrogène a été liée à la formation des soufflures. Considérons à présent la figure 1 (8), où sont portées les courbes de traction d'échantillons de fer électrolytique chargés pendant des temps croissants. On constate que la baisse catastrophique d'allongement, c'est-à-dire la fragilisation, se produit corrélativement à la disparition de la discontinuité à la limite élastique. Il semble donc qu'on puisse penser que la fragilisation par l'hydrogène du fer pur en l'absence de tout élément d'addition, soit liée à la formation de soufflures.

La période d'incubation serait due au temps nécessaire à la pénétration de l'hydrogène. Ce temps est fonction de la pureté du métal, de son état structural, de la taille de ses grains (9), de son état de surface (10). La fragilisation proviendrait alors d'une possibilité de recombinaison locale de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire. Des travaux antérieurs ont montré que cette recombinaison se produit à l'aplomb de précipités (11) ou d'enchevêtrements de dislocations visibles en microscopie électronique et existant sur des métaux de haute pureté n'ayant pas atteint leur état d'équilibre thermodynamique (12). On les observe en effet, sur du fer de

de haute pureté écroui de 95 % puis recuit à une température ne dépassant pas 550 ou même 500°, cette température étant d'ailleurs variable avec la pureté du métal.

En ce qui concerne les aciers, nous remarquons que lorsque la structure de l'acier est trop dure, dans le cas d'une structure martensitique par exemple, une sursaturation locale en hydrogène se traduit non pas par des soufflures mais par des microfissures ([11]). Leur origine semble être la même que celle des soufflures.

La fragilité proviendrait d'une recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire en certains sites préférentiels avec comme conséquence immédiate, la formation de soufflures ou de microfissures suivant la dureté de la matrice environnante.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

([1]) N. J. Petch et P. Stables, *Nature*, 169, 1952, p. 842; N. J. Petch, *Phil. Mag.*, 8e série, 1, 1956, p. 331.

([2]) C. Zappfe, *Trans. A. S. M.*, 39, 1947, p. 191.

([3]) P. Bastien et P. Azou, *Proceedings of the 1st World Metallurgical Congress American Soc. for Metals*, 1951, p. 535.

([4]) de Kazinczy, *J. Iron and Steel Inst.*, 177, 1954, p. 85.

([5]) Tetelman et Mc Evily, *Fracture of Structural Materials*, John Wiley, New-York, 1966.

([6]) Le Boucher, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* et *Annales des Combustibles liquides*, 18, n° 4, 1963.

([7]) M. Cornet, M. Dadian et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 660.

([8]) S. Besnard, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 245.

([9]) M. Dadian, *Métaux Corrosion Industrie*, octobre-novembre 1967.

([10]) J. Duflot, *Rev. Mét.*, 49, 1952, p. 35.

([11]) M. Dadian, *Soudage et Techniques connexes*, mars-avril 1962.

([12]) S. Talbot-Besnard, *Colloque de Saclay*, 1962, p. 129.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Préparation de trichites de nickel par réduction du sulfate.* Note (*) de M. **Gérard Grange**, transmise par M. Louis Néel.

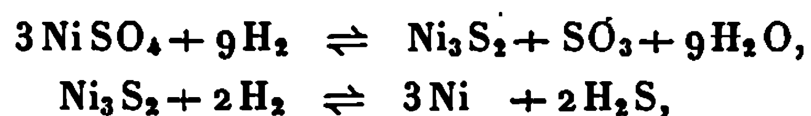
On décrit une nouvelle méthode de préparation de trichites de nickel, dont les dimensions sont plus importantes et la limite élastique plus élevée que celles des trichites obtenues à ce jour.

Les trichites de nickel obtenues à ce jour sont le résultat d'une décomposition thermique [1] ou de la réduction d'un halogénure [[2], [3]]. Elles peuvent difficilement être utilisées pour des études de déformations élastique ou plastique car elles sont de très petites dimensions et se présentent, en général, soit sous forme de plaquettes, soit sous forme d'empilements rectilignes ou hélicoïdaux de cristaux.

Nous avons recherché une méthode nouvelle d'obtention de trichites; les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus par la réduction du sulfate de nickel.

Le mode opératoire mis au point est le suivant : La réduction du sulfate, $NiSO_4, 7H_2O$ (pureté : 99,8 %), s'accomplit en quelques heures dans un four qui peut se déplacer le long d'un tube de silice. Le sulfate est placé dans une nacelle en biscuit et celle-ci est introduite au milieu du tube. Après balayage à l'argon (pureté : 99,9999 %), la réduction s'effectue par l'hydrogène (pureté : 99,9999 %) et les réactions sont arrêtées brusquement par un nouveau balayage à l'argon. L'intervalle de température va de 580 à 595°C.

Les réactions sont équilibrées et les corps obtenus dans les nacelles sont un mélange eutectique de nickel et de sulfure Ni_3S_2 au-dessus duquel ont poussé les trichites. De telle sorte qu'on peut penser aux réactions partielles probables :



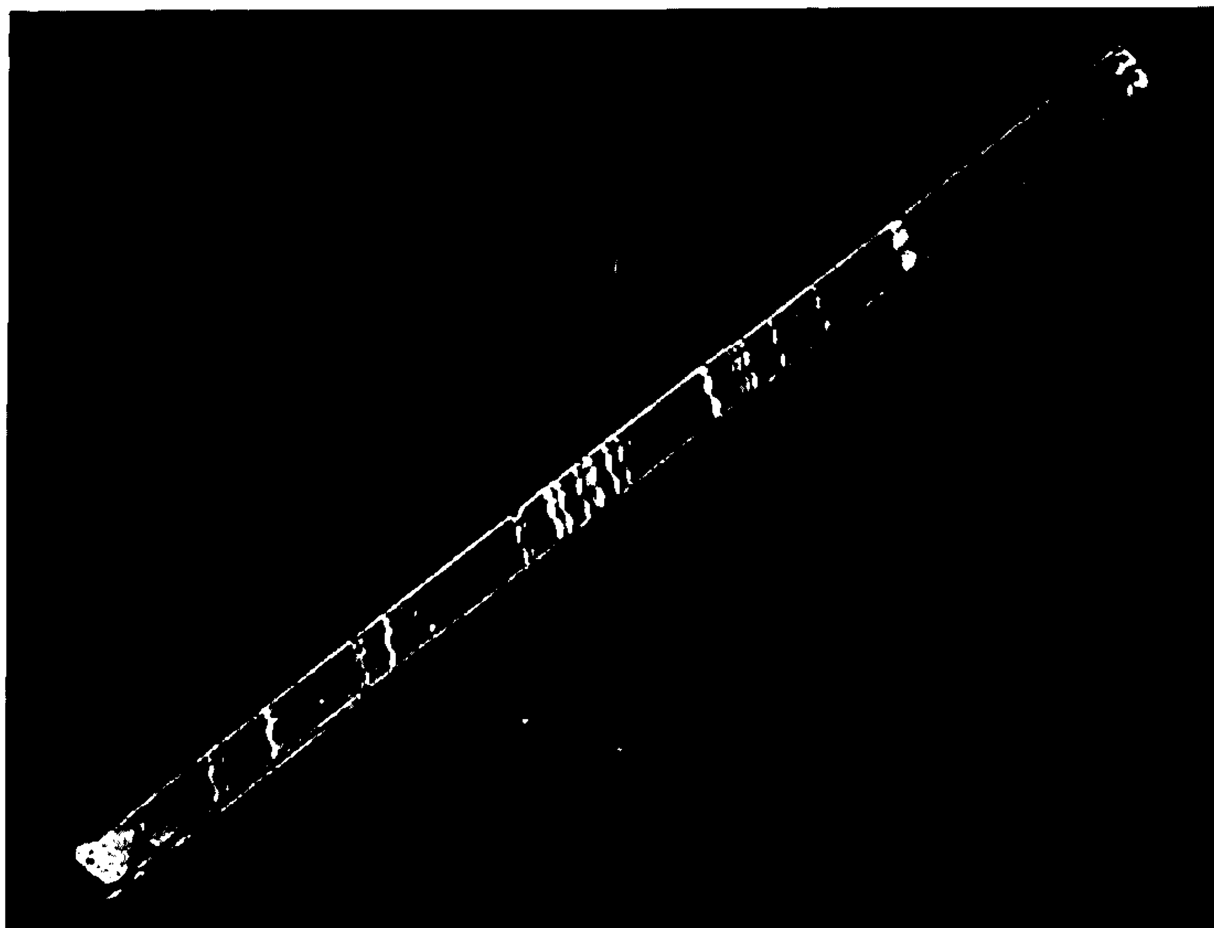
$$3NiSO_4 + 9H_2 \rightleftharpoons Ni_3S_2 + SO_3 + 9H_2O,$$
$$Ni_3S_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 3Ni + 2H_2S,$$

on obtient ainsi dans une nacelle des trichites en grande quantité, de longueur et de diamètre maximaux respectivement 10 mm et 20 μ.

Les premières recherches de leurs caractéristiques cristallographiques montrent que ces trichites ont la plupart du temps un axe de croissance $\langle 001 \rangle$. Elles ont souvent une section polygonale plus ou moins compliquée et leurs faces présentent alors des couches de croissance (*fig.*).

Le comportement élastique des trichites de diamètre inférieur à 10 μ est excellent. Nous avons effectué l'expérience de Herring et Galt [4],

qui consiste à courber une trichite dans le champ d'un microscope et à définir la déformation par le rapport du rayon de la trichite au rayon de courbure, nous avons trouvé que pour des déformations jusqu'à environ 3 % la trichite ne subissait pas de déformation plastique.



Couches de croissance sur une trichite de nickel. (G × 250.)

Lorsque, par courbure, on dépasse la limite élastique, la trichite se coude en un seul point. Les deux parties de part et d'autre du coude restent rectilignes et conservent leurs propriétés mécaniques.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) R. SCHENCK, R. FRICKE et G. BRINKMANN, *Z. Phys. Chem.*, A, 139, 1928, p. 32.
(2) S. S. BRENNER, *Acta Metal.*, 4, 1956, p. 63.
(3) G. GRANGE et C. JOURDAN, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 64, 1967, p. 369.
(4) C. HERRING et J. K. GALT, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 1061.

(*Centre de Recherches physiques,
31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Systèmes ternaires polymère-solvant (1)-solvant (2). Mise en évidence d'agrégats dans des solutions de polymères dans des mélanges de bons solvants.* Note (*) de M. **Anastasios Dondos**, présentée par M. Georges Champetier.

Bien que le chloroforme et le dioxanne soient de bons solvants du poly-*p*-bromostyrène, ce polymère se trouve sous forme d'agrégats dans des mélanges de ces deux solvants. Ce phénomène a pour origine la valeur négative du terme χ_{12} qui caractérise les interactions entre molécules des deux solvants.

La qualité thermodynamique d'un solvant pour un polymère donné est caractérisée par le coefficient χ défini par Flory. Les dimensions hydrodynamiques du polymère, exprimées par sa viscosité intrinsèque, sont liées à ce coefficient χ par l'expression [1] :

$$[\eta] = K_0 M^{\frac{1}{2}} + 0{,}51\,\Phi_0 M \frac{2\bar{v}^2}{\mathcal{N}_A V_1}\left(\frac{1}{2} - \chi\right), \quad (1)$$

dans laquelle K_0 représente les dimensions non perturbées du polymère (aux conditions θ), M sa masse moléculaire, $\bar{v}$ son volume spécifique, Φ_0 la constante de Flory, $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro et V_1 le volume moléculaire du solvant.

De cette expression il résulte que si $\chi = 1/2$ les conditions θ sont satisfaites ($[\eta] = K_0 M^{1/2}$). Si χ est supérieur à cette valeur, le polymère tend à précipiter de sa solution, et si χ est inférieur à 1/2, les nombreux contacts solvant-polymère qui se forment conduisent à une expansion de la chaîne.

Si l'on considère un mélange ternaire polymère (3)-solvant (1)-solvant (2) le paramètre χ qui détermine l'expansion de la chaîne dépend des coefficients χ_{13} et χ_{23} relatifs à chacun des systèmes binaires polymère-solvant correspondants ainsi que du paramètre χ_{12} qui caractérise les interactions entre molécules de solvants des deux espèces [(2), (3)] :

$$\chi = x_1\chi_{13} + x_2\chi_{23} - x_1 x_2 \chi_{12}, \quad (2)$$

x_1 et x_2 représentent les fractions molaires des deux solvants. C'est le terme $x_1 x_2 \chi_{12}$ qui détermine l'écart entre χ et la valeur moyenne pondérée $\chi_m = x_1\chi_{13} + x_2\chi_{23}$. Les interactions entre molécules de solvant sont donc à l'origine de l'incrément d'expansion observé en milieu solvant binaire par rapport aux dimensions calculées à partir de la règle d'additivité.

Lorsque les molécules des deux solvants se repoussent, ce qui implique que l'énergie libre de mélange G^E et le coefficient χ_{12} soient positifs, χ est inférieur à χ_m et les dimensions du polymère s'en trouvent accrues [4]

[équation (1)]. Lorsque la valeur de χ_{12} est élevée, il peut arriver qu'un polymère soit soluble dans un mélange de deux liquides dont chacun séparément est un précipitant de ce polymère [(5), (6)].

Nous avons récemment examiné le cas inverse, à savoir celui de mélanges de solvants dont les molécules s'attirent. Cela est le cas, en particulier, lorsque des liaisons hydrogène peuvent se former entre les molécules des deux solvants. Il en résulte que G^E et χ_{12} sont négatifs et que $\chi > \chi_m$. De ce fait, l'écart entre les dimensions moléculaires du polymère et celles

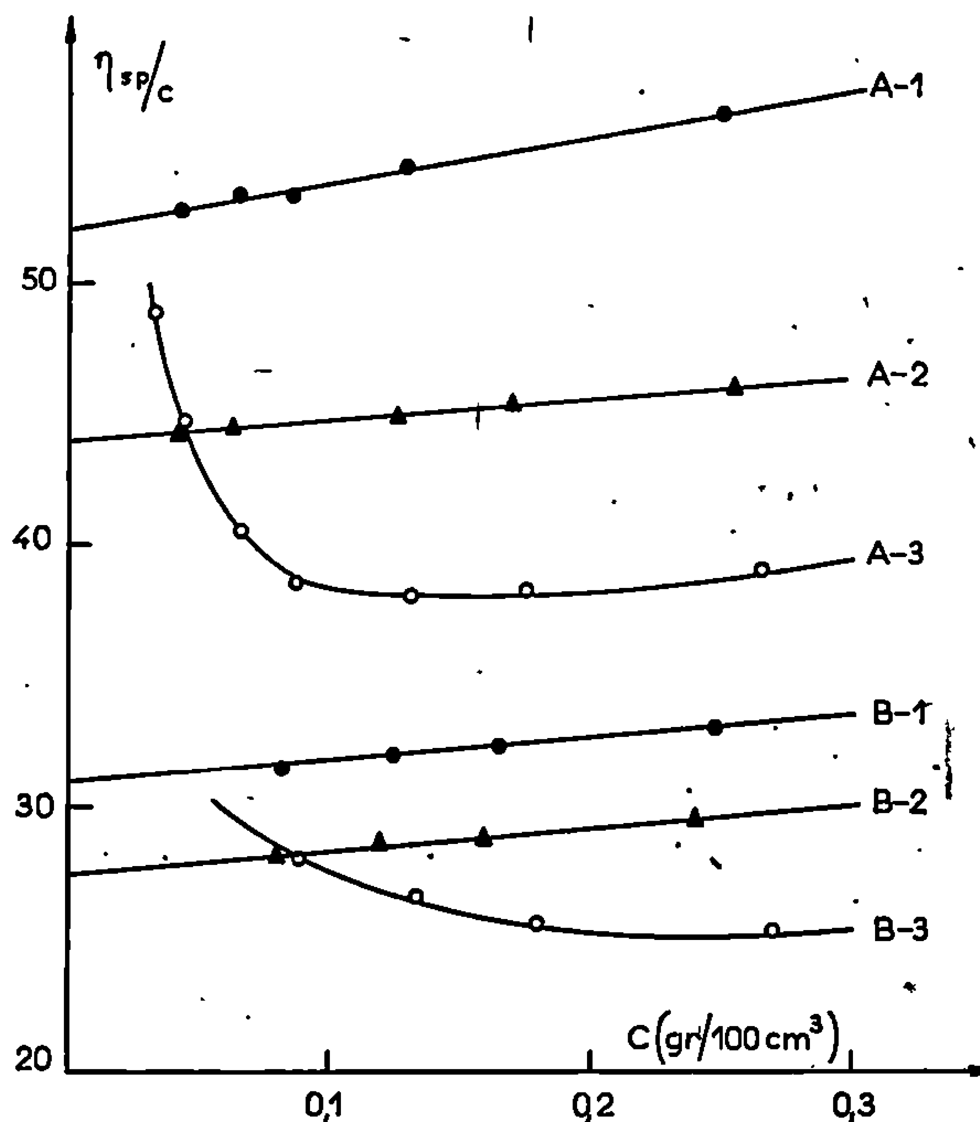


Fig. 1.

calculées sans tenir compte de χ_{12} est négatif, ce qui a effectivement été constaté pour plusieurs polymères, dans différents mélanges exothermiques (7).

Si qualitativement cette théorie semble satisfaisante, elle n'est cependant pas en mesure de donner des résultats quantitatifs, en raison notamment de l'existence de phénomène de solvatation préférentielle de la chaîne macromoléculaire par l'un des solvants (8). En effet, les valeurs de χ_{23} et de χ_{13} sont de l'ordre de 0,35 à 0,5 pour tous les systèmes binaires polymère-solvant usuels. Si $\chi_{12} = -1$ [ce qui est le cas du mélange dioxanne-chloroforme (9)], l'équation (2) conduit, pour une composition équimoléculaire, à une valeur de χ supérieure à 0,5, ce qui implique la précipitation du polymère. Cependant le PS et le PMMA demeurent bien solubles dans les mélanges dioxanne-chloroforme de toutes compositions (7).

Nous avons cherché un polymère qui, dans le système de solvants considéré, se prêterait mieux à la précipitation attendue. Nous avons fait appel au poly-*p*-bromostyrène qui, bien que soluble dans ces deux liquides purs, y présente une expansion assez faible : χ_{13} et χ_{23} sont donc proches de 0,5. Nous avons pu mettre en évidence la formation d'agrégats polymoléculaires de ce polymère dans des mélanges dioxanne-chloroforme contenant 40 % de dioxanne en volume.

Nous avons utilisé deux échantillons de poly-*p*-bromostyrène : le premier (A) préparé par voie anionique et de masse moléculaire moyenne en poids de 486 000; le second (B), une fraction issue d'un polymère préparé en masse, a une masse moléculaire de 134 000. Les résultats des mesures de viscosités effectuées dans le chloroforme pur (courbes A 1

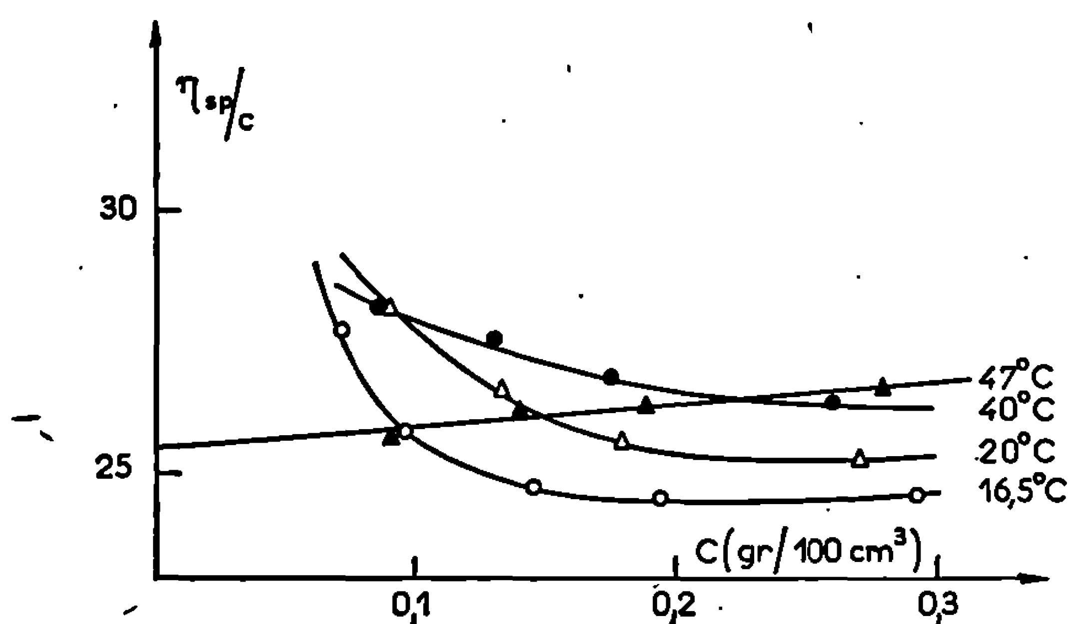


Fig. 2.

et B 1), dans le dioxanne pur (courbes A 2 et B 2) et dans le mélange de ces deux liquides (60/40 en volume; courbes A 3 et B 3) sont portés sur la figure 1.

Alors que les courbes exprimant la variation de η_{sp}/c en fonction de c sont des droites pour chacun des solvants purs, il n'en est pas de même pour le mélange de solvants : la courbure très nette des diagrammes, qui rend impossible l'extrapolation à concentration nulle, est caractéristique de l'existence d'agrégats en solution, d'autant plus nombreux que la concentration est plus élevée. On voit donc que le mélange dioxanne-chloroforme se comporte à l'égard du poly-*p*-bromostyrène comme un très mauvais solvant, alors que le dioxanne, et plus encore le chloroforme, sont de bons solvants de ce polymère.

Lorsque la température augmente, la valeur absolue de χ_{12} diminue ([5]). Pour un mélange exothermique, la valeur de χ diminue si T croît, ce qui implique que le mélange devient meilleur solvant. Le terme $x_1\chi_{13} + x_2\chi_{23}$ de l'équation (2) ne varie guère avec la température, pour le système considéré, l'augmentation de χ_{13} est compensée par la diminution de χ_{23}. Les résultats expérimentaux relatifs à la variation thermique de la visco-

sité réduite sont portés sur la figure 2. Ce n'est qu'à partir de 47°C que le polymère est moléculairement dispersé. Toutefois la valeur extrapolée [η] est notablement plus faible que celles observées pour le même polymère dans chacun des solvants purs, à la même température.

L'ensemble de ces résultats apporte donc une première vérification expérimentale de l'existence de phénomènes de démixtion dans un système composé d'un polymère et de deux solvants qui sont thermodynamiquement bons, mais dont les mélanges sont caractérisés par une valeur négative de χ_{12}.

MM. G. Meyer et Y. Gallot nous ont fourni les échantillons de poly-*p*-bromostyrène.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) W. H. Stockmayer et M. Fixman, *J. Polymer Sc.*, C-1, 1963, p. 137.
(2) R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 268.
(3) A. R. Schultz et P. J. Flory, *J. Polymer Sc.*, 15, 1955, p. 231.
(4) R. Noël, D. Patterson et T. Samcynsky, *J. Polymer Sc.*, 42, 1960, p. 561.
(5) A. Dondos et D. Patterson, *J. Polymer Sc.*, A-2 (à paraître).
(6) S. R. Palit, G. Colombo et H. Mark, *J. Polymer Sc.*, 6, 1951, p. 295.
(7) A. Dondos et D. Patterson, *J. Polymer Sc.*, A-2, 5, 1967, p. 230.
(8) A. Dondos, P. Rempp et H. Benoit, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Toronto, 1968.
(9) M. L. Mc Glasham et R. P. Rastogi, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 496.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S., 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) en polymérisation anionique.* Note (*) de MM. **Denis-James Worsfold, Paul Rempp** et **Emile Franta**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction de propagation de la polymérisation anionique du styrène dans les solvants éthérés s'effectue à la fois par l'intermédiaire des paires d'ions et des ions libres. Ainsi dans le tétrahydrofuranne (THF) à — 60°C, les constantes de vitesse de propagation du polystyryl$^{(-)}$-sodium$^{(+)}$ (PS^-Na^+) sont respectivement de l'ordre de 1500 l/mole/s pour les ions libres et de 250 pour les paires d'ions [1]. Toutefois, l'énergie d'activation relative à la propagation par les paires d'ions est négative. On a tenté de rendre compte de ce fait en admettant que les paires d'ions PS^-Na^+ peuvent exister sous deux formes en équilibre : les paires d'ions « en contact », espèce très peu réactive, et les paires d'ions « séparées par le solvant », forme dont la réactivité approcherait celle des ions libres [1]. Cependant cette explication n'est pas la seule possible : on peut aussi imaginer que la variation thermique de la constante diélectrique du milieu est responsable du phénomène observé [2]. La première hypothèse a reçu une confirmation dans le cas particulier du fluorényl$^{(-)}$-lithium$^{(+)}$ en milieu THF, car les paires d'ions « séparées par le solvant » y sont décelables spectrophotométriquement [3].

Les travaux de H. Normant sur le HMPT [4], qui ont mis en évidence les remarquables propriétés solvatantes de ce solvant aprotique, nous ont incités à étudier la polymérisation du styrène en milieu THF en présence de petites quantités de HMPT. On ne peut utiliser certains promoteurs tels que le tétramère de l'α-méthyl-styrène-sodium car lorsque leurs solutions dans le THF sont mises en présence de HMPT, et ce même à basse température, ils sont rapidement détruits. A température ordinaire le cumyl$^{(-)}$-potassium$^{(+)}$ (Cu^-K^+) réagit lentement sur le solvant, en présence de HMPT et les extrémités PS^-K^+ s'isomérisent rapidement. Toutefois ces deux espèces sont stables à basse température en présence de HMPT, ce qui nous a conduits à utiliser le Cu^-K^+ comme amorceur.

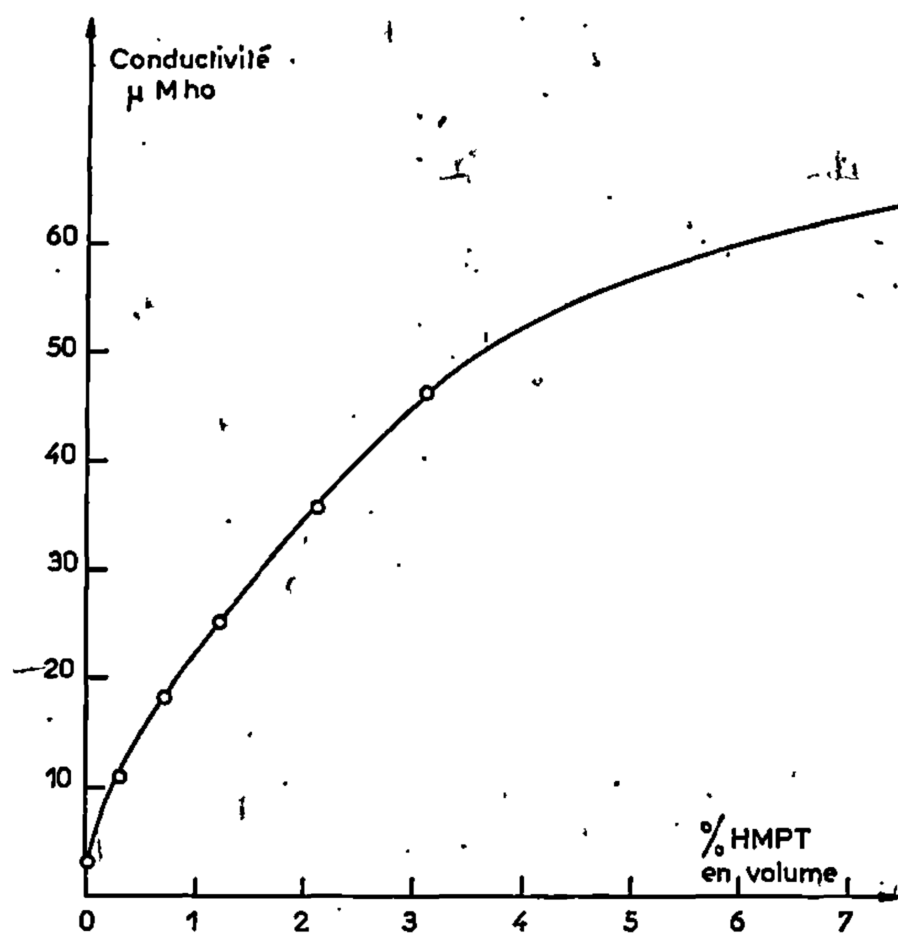
La purification des réactifs a été effectuée selon les techniques habituelles [5]. Nous avons effectué toutes nos expériences sous vide poussé, dans des appareils de verre scellés, en utilisant la technique des joints fragiles. La concentration en extrémités actives était comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} mole/l.

Nous avons étudié, d'une part la variation de conductivité électrolytique de solutions de PS^-K^+ en présence de quantités croissantes de HMPT

et, d'autre part, les constantes de vitesse de propagation correspondantes, dans ces mêmes milieux, en présence d'un sel homoionique destiné à faire rétrograder la dissociation ionique des extrémités organométalliques.

MESURES DE CONDUCTIVITÉ. — L'addition de quantités croissantes de HMPT à une solution de PS^-K^+ dans le THF a pour effet d'accroître fortement la conductivité électrolytique des solutions, ce qui ne peut s'expliquer par l'effet de cet additif sur la constante diélectrique.

Des valeurs obtenues, rassemblées sur la figure 1, il résulte que la constante de dissociation K_D du PS^-K^+ dans un milieu contenant 5 % de HMPT est voisine de 5.10^{-5}, soit plus de 100 fois sa valeur dans le THF pur.



$[PS^-K^+] \sim 2.10^{-3}$ mol/l; T° = — 75°C.

Ce résultat suggère que les paires d'ions du PS^-K^+ se trouvent ici sous la forme « séparée par le solvant », et que la dissociation ionique de ces paires est plus aisée que celle des paires d'ions en contact.

Nous avons, d'autre part, effectué des mesures de conductivité sur le tétraphénylborate de K ($K\Phi_4B$). Ce sel est insoluble dans le THF, ce qui interdit la comparaison directe avec les résultats de Szwarc concernant l'homologue sodique ([6]). Mais ce sel se dissout instantanément lorsqu'on ajoute quelques gouttes de HMPT au milieu. La constante de dissociation du $K\Phi_4B$ en milieu THF contenant 5 % de HMPT est 100 fois plus grande que celle du sel sodique en milieu THF pur. Ce résultat implique que, comme dans le cas du PS^-K^+, les paires d'ions « séparées par le THF » sont moins aisément dissociables que les paires d'ions « séparées par le HMPT ».

Ces mesures de conductivité montrent donc que le HMPT a tendance à solvater sélectivement les paires d'ions et que cette « séparation par le solvant » facilite leur dissociation ultérieure.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA POLYMÉRISATION DU STYROLÈNE. — Les mesures de la constante de vitesse de propagation du styrolène en milieu THF contenant de faibles proportions de HMPT ont été effectuées en présence de $K\Phi_4B$, électrolyte homoionique dissocié à plus de 80 %, de façon à supprimer pratiquement la contribution des ions libres polystyryle$^{(-)}$ à la polymérisation.

L'appareil que nous avons utilisé est similaire à celui qu'a décrit Szwarc ([1]), il ne permet pas, dans le domaine où nous travaillions, une grande précision. Toutefois les constantes de vitesse de propagation relatives aux paires d'ions, mesurées à — 75°C et à — 50°C, sont comparables à celles relatives aux ions libres en milieu THF pur et sans doute même plus élevées. Ce résultat inattendu nous incite à poursuivre ce travail en mettant au point un appareil mieux adapté à ces recherches.

Signalons également que la distribution des masses moléculaires des polystyrènes préparés en présence de HMPT a été caractérisée par des mesures de chromatographie sur gel perméable (GPC). Elle est sensiblement plus large que celle relative à des polystyrènes préparés en absence de HMPT, ce qui s'explique par la très grande vitesse de propagation qui rend impossible l'agitation adéquate du milieu.

Les mesures cinétiques confirment donc la solvatation sélective des paires d'ions du PS^-K^+ par le HMPT; cet effet se traduit par une augmentation importante de la réactivité de ces paires d'ions (qui se trouve ainsi être du même ordre de grandeur que celle des ions libres dans le THF) ainsi que par une dissociation ionique plus importante, la constante diélectrique du milieu demeurant cependant quasiment inchangée.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

([1]) T. SHIMOMURA, K. J. TÖLLE, J. SMID et M. SZWARC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 796.
([2]) S. BYWATER et D. J. WORSFOLD, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 162.
([3]) T. E. HOGEN-ESCH et J. SMID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 307.
([4]) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 791, n° 2, 1968.
([5]) D. J. WORSFOLD et S. BYWATER, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 5234.
([6]) C. CARVAJAL, K. J. TÖLLE, J. SMID et M. SZWARC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5548.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S., 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

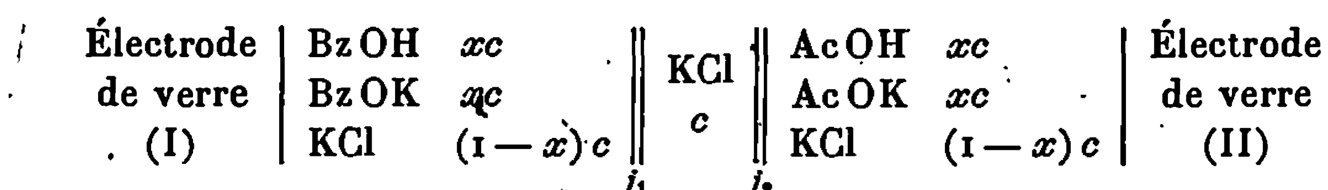
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-acétone et eau-diméthylsulfoxyde.* Note (*) de Mlle **Janine Auriacombe** et M. **Jean-Pierre Morel**, présentée par M. Georges Champetier.

Une cellule galvanique comportant deux électrodes de verre permet de déterminer la différence des logarithmes des constantes de dissociation des acides acétique et benzoïque dans les mélanges aqueux contenant jusqu'à 80 % en poids d'acétone ou de diméthylsulfoxyde.

Les constantes de dissociation thermodynamiques de l'acide benzoïque (BzOH) dans les mélanges eau-acétone et eau-diméthylsulfoxyde sont obtenues, connaissant celles de l'acide acétique (AcOH) [(1), (2)] et la valeur

$$\delta pK = pK(AcOH) - pK(BzOH)$$

que permet de calculer E, tension réversible de la cellule galvanique suivante dans n'importe quel milieu :



Une pile analogue utilisant deux électrodes à hydrogène avait permis à D. H. Everett et coll. (3) l'étude de certains acides gras dans l'eau. Avec deux électrodes de verre dont les potentiels normaux ne sont pas identiques, il faut préalablement mesurer leur différence $E_v^0(I) - E_v^0(II)$, force électromotrice de la pile obtenue en les plongeant dans la même solution. Si l'on admet que E_v^0 est indépendant du solvant, ce qui semble vérifié dans les mélanges contenant suffisamment d'eau [(2), (4)], il suffit de déterminer la valeur précédente en milieu aqueux.

La tension de cellule s'écrit en fonction des activités et des potentiels de jonction :

$$E(x, c) = \frac{2,303\,RT}{\mathcal{F}}\left[\delta pK + \log\frac{(AcO^-)\,(BzOH)}{(BzO^-)\,(AcOH)}\right] + [E_{j_1} + E_{j_2}] + [E_v^0(I) - E_v^0(II)].$$

Puisqu'il est possible pour des acides aussi faiblement dissociés de négliger les anions qui ne proviennent pas des sels et si l'on admet que ces derniers sont totalement dissociés, il reste, pour le terme logarithmique, le rapport des facteurs d'activité $y(AcO^-)/y(BzO^-)$. Pour une concentration c donnée, une extrapolation de $E(x, c)$ pour x tendant vers zéro élimine le terme $E_{j_1} + E_{j_2}$. L'extrapolation $E(o, c)$ à concentration nulle est inutile : aux concentrations étudiées et compte tenu de la précision de nos mesures le terme $\log[y(AcO^-)/y(BzO^-)]$ est négligeable (domaine d'application de la loi limite de Debye-Hückel).

Dans les milieux riches en solvant organique, on peut penser que la dissociation des sels de potassium n'est pas totale; on démontre alors que E dépend de c, sauf si les constantes de dissociation de l'acétate et du benzoate sont identiques. Dans les mélanges riches en acétone, nous avons vérifié que E reste indépendant de c, les dissociations des sels étant sans doute du même ordre de grandeur.

A propos de l'étude d'une pile analogue, la cellule utilisée et les appareils de mesure ont été décrits ([5]), ainsi que la préparation des solvants et des solutions. Les mesures sont effectuées à 25°C, avec deux électrodes de verre « S.O.L.E.A. » type TB pour une molarité $C = 0{,}005$; x varie entre 0,250 et 0,725. $E^{\theta}_{\nu}(I) - E^{\theta}_{\nu}(II)$ est mesurée dans une solution aqueuse 0,01 M de phtalate acide de potassium.

Le tableau ci-dessous donne les pK dans l'échelle molaire de l'acide benzoïque en fonction de X, pourcentage en poids de solvant organique dans les mélanges :

	Mélanges	
X.	eau-acétone.	eau-DMSO.
0	4,20	4,20
10	4,56	4,36
20	4,90	4,52
30	5,34	4,72
40	5,76	4,94
50	6,23	5,28
60	6,79	5,71
70	7,42	6,34
80	8,40	7,23

Pour les mélanges eau-acétone riches en eau, nos valeurs sont en bon accord avec celles proposées par Reynaud ([6]) dans ce domaine.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

([1]) J. P. Morel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2112 (lettre à la rédaction).
([2]) J. P. Morel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1405.
([3]) D. H. Everett, D. A. Landsman et B. R. W. Pinsent, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 403.
([4]) J. P. Morel, Ph. Seguela et J. C. Pariaud, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1326.
([5]) J. P. Morel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 896.
([6]) R. Reynaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4597.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude et caractérisation des degrés d'hydratation du sulfate d'yttrium.* Note (*) de MM. **Bernard Rosso**, **René Perret** et **Jean Loriers**, présentée par M. Georges Champetier.

Les méthodes associées de microthermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle sous pression constante de vapeur d'eau, ainsi que la diffractométrie des rayons X sur des échantillons de poudre, ont été appliquées à l'étude de la thermolyse de $Y_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$ ainsi qu'à l'hydratation de $Y_2(SO_4)_3$; elles ont permis de caractériser l'existence d'un hydrate intermédiaire en $4 H_2O$, obtenu facilement lorsque la pression de vapeur d'eau est supérieure à 50 torr.

A partir de solutions aqueuses ou sulfuriques, le sulfate d'yttrium cristallise à la température ambiante sous forme d'un octohydrate monoclinique, comme les autres sulfates des terres rares ([1]). La décomposition thermique à l'air de $Y_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$, étudiée en thermobalance avec montée de température rapide (325°C/h) commence à 70°C et s'effectue de façon continue, sans aucun palier intermédiaire, pour se terminer à 195°C en donnant le sel anhydre ([2]). Toutefois, on peut craindre qu'une vitesse de chauffe aussi grande ne dissimule, sur le thermogramme, des étapes intermédiaires correspondant à des transformations très lentes. Nous avons donc repris cette étude en utilisant les méthodes associées de microthermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle sous pression constante de vapeur d'eau, décrites antérieurement [([3]), ([4])].

Pour une pression de vapeur d'eau supérieure à 50 torr, avec une montée linéaire de température de 5°C/h, la réaction s'effectue en deux étapes (*fig.* 1 A) : on observe d'abord une perte rapide de $4 H_2O$; après un palier

TABLEAU I.

$Y_2(SO_4)_3 . 4 H_2O$.

d.	$\frac{I}{I_0}$	*d.*	$\frac{I}{I_0}$	*d.*	$\frac{I}{I_0}$	*d.*	$\frac{I}{I_0}$
9,01....	25	2,688...	25	3,917...	25	1,883...	15
7,11....	20	2,533...	35	3,847...	30	1,850...	10
6,31....	100	2,390...	10	3,424...	45	1,797...	15
6,06....	10	2,334...	10	3,336...	15	1,794...	15
4,69....	35	2,231...	40	3,252...	45	1,782...	30
4,548...	35	2,216...	15	3,188...	35	1,770...	40
4,475...	45	2,130...	15	3,140...	75	1,738...	25
4,275...	85	2,077...	25	3,019...	25	1,685...	10
4,219...	45	2,049...	20	2,976...	60	1,671...	40
4,187...	50	2,034...	35	2,906...	20	1,651...	10
4,160...	50	1,988...	25	2,852...	15	1,630...	20
4,001...	10	1,937...	15	2,761...	15	1,619...	15

correspondant au domaine de stabilité du tétrahydrate, une deuxième perte d'eau conduit directement au sel anhydre. L'analyse thermique différentielle corrobore ces résultats : l'apparition des pics endothermiques coïncide avec les changements de pente en fin de palier sur les thermogrammes (*fig.* 1 B).

Cet hydrate $Y_2(SO_4)_3.4\,H_2O$, qui ne semble pas avoir été signalé, possède l'individualité que lui confère son propre diffractogramme de poudre, différent de ceux de l'octohydrate [4] et du sel anhydre [5]; les distances interréticulaires et les intensités relatives sont groupées dans le tableau I. Il est de plus le seul hydrate intermédiaire obtenu par déshy-

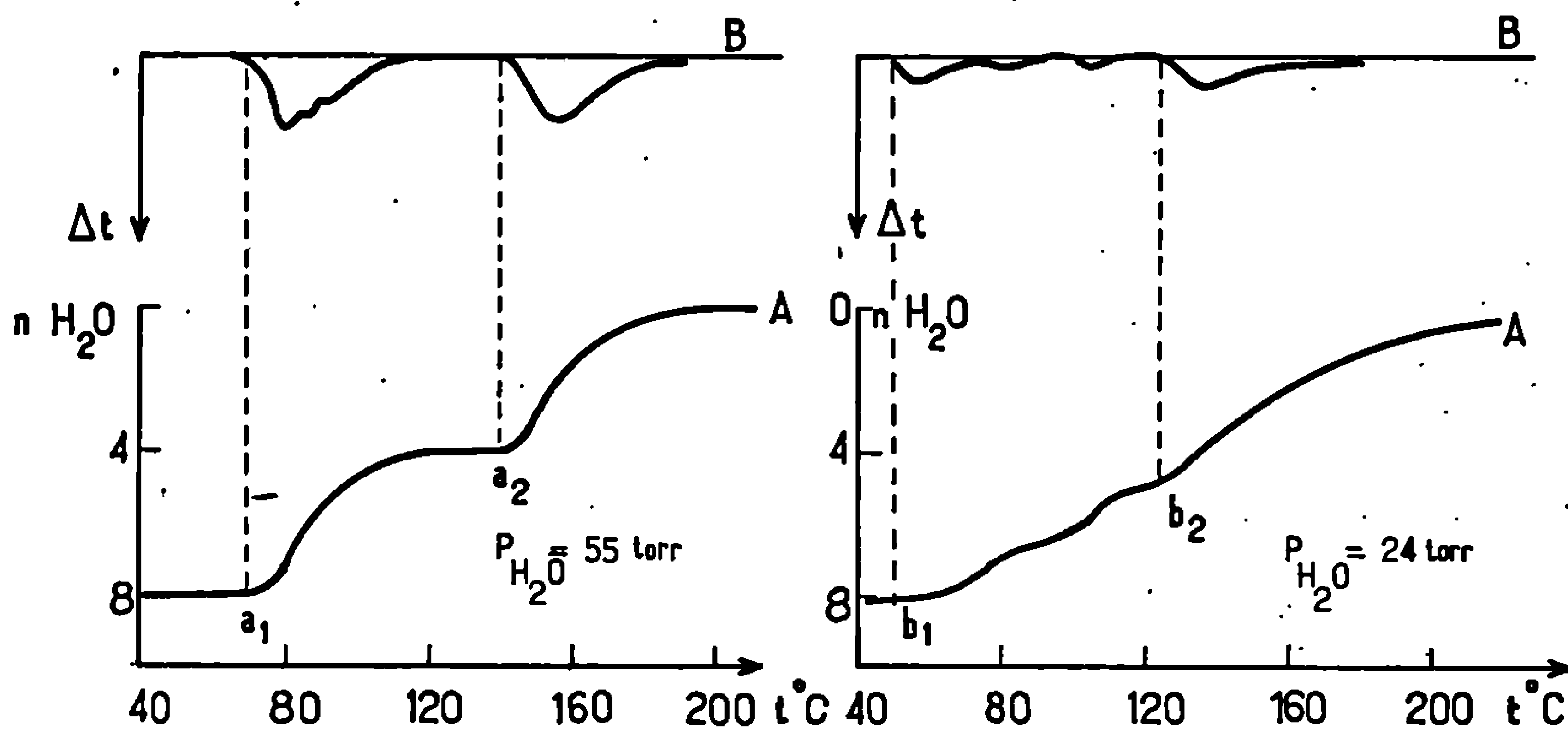


Fig. 1. Fig. 2.

dratation : les diffractogrammes d'échantillons prélevés au cours du premier stade de réhydratation correspondent à une superposition de ceux des hydrates en $8\,H_2O$ et $4\,H_2O$, tout comme les diffractogrammes d'échantillons prélevés au cours de la seconde étape correspondent à ceux du tétrahydrate et du sel anhydre.

Si la déshydratation est effectuée sous une pression voisine de 50 torr, le palier du tétrahydrate se réduit à un point d'inflexion, par suite de la faible vitesse de réaction par rapport à la vitesse de chauffe. Lorsque la pression de vapeur d'eau devient inférieure à 50 torr, le thermogramme traduit une évolution continue vers le sulfate anhydre (*fig.* 2 A). Pour une pression donnée, la déshydratation débute expérimentalement, lors du changement de pente au point b_1, à une température d'autant plus basse que la montée de température est plus lente; dans ce domaine de faible pression, la vitesse de déshydratation de l'octohydrate, qui diminue par ailleurs avec la vitesse de chauffage de l'échantillon, devient extrêmement faible : le sel anhydre va apparaître dès le point d'inflexion b_2, situé sur le thermogramme bien avant que la perte globale de masse n'ait atteint

4 H_2O; les diffractogrammes d'échantillons prélevés dans un large intervalle de composition au-delà de b_2 montrent que les trois phases solides — octohydrate, tétrahydrate et sel anhydre — existent alors simultanément. Enfin en diminuant encore la pression de vapeur d'eau ou en augmentant la vitesse de chauffage de l'échantillon, on retrouve des courbes de déshydratation peu différentes de celles obtenues par Wendland [2], car les étapes intermédiaires sont alors masquées par des conditions expérimentales non adaptées à l'étude considérée.

La réhydratation du tétrahydrate, en descente très lente de température, conduit directement à $Y_2(SO_4)_3.8\,H_2O$, mais la vitesse de réaction,

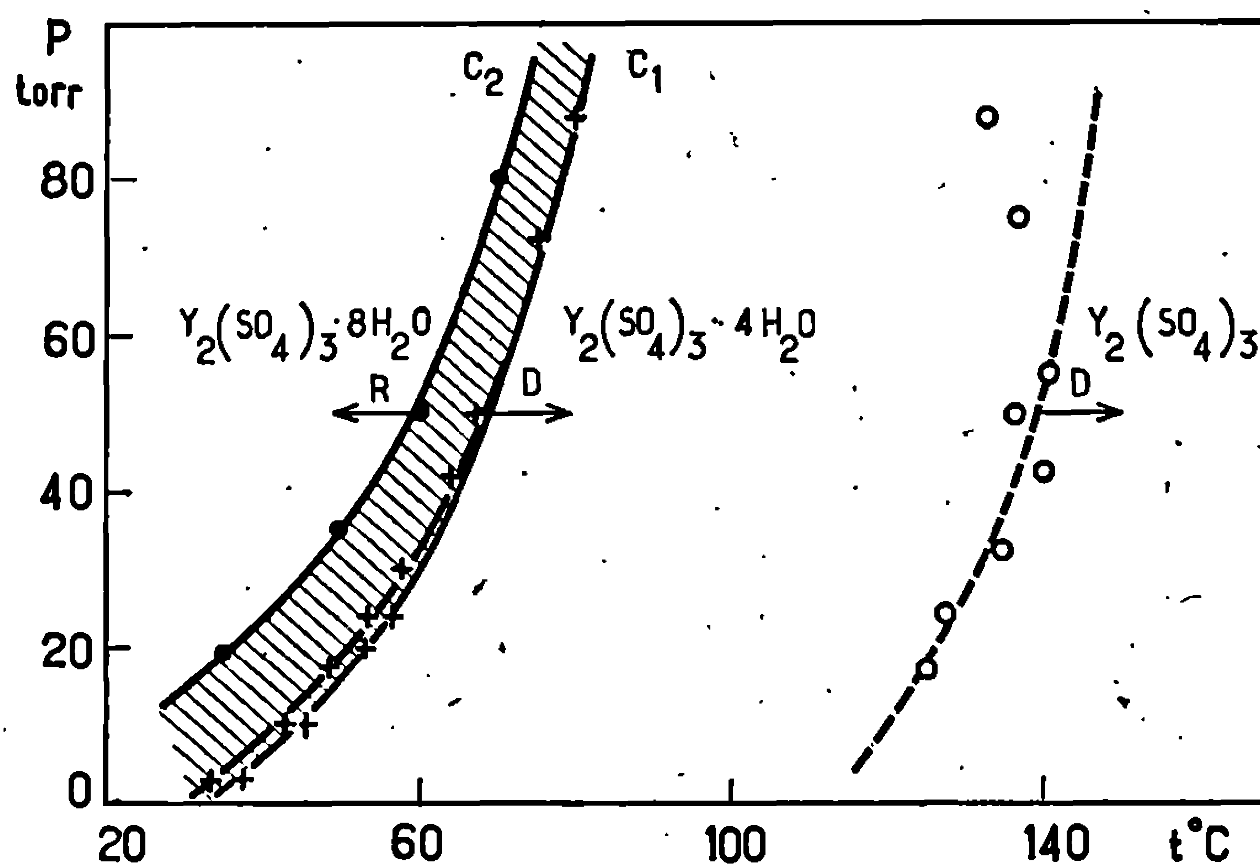
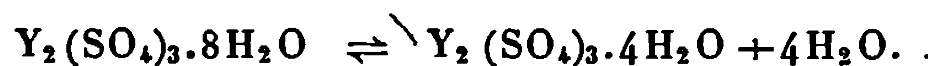


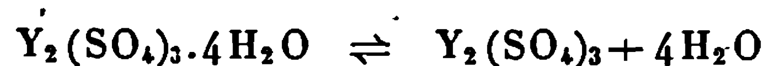
Fig. 3.

très faible en début de réhydratation, ne permet pas de connaître avec précision la température de réhydratation commençante. Ces résultats permettent de connaître la limite d'existence de l'octohydrate, mais la position des courbes C_1 (limite déterminée en déshydratation) et C_2 (limite déterminée en réhydratation), qui dépendent dans une certaine mesure des conditions expérimentales imposées, ne se superposent pas exactement (*fig.* 3); elles délimitent entre elles un domaine de métastabilité contenant la courbe représentant l'équilibre sensiblement réversible



$$Y_2(SO_4)_3.8H_2O \rightleftharpoons Y_2(SO_4)_3.4H_2O + 4H_2O.$$

La réhydratation du sulfate anhydre ne débute, de façon expérimentalement décelable, qu'en se plaçant au voisinage de la courbe de déshydratation C_1 de l'octohydrate; elle conduit d'abord au tétrahydrate, puis à l'octohydrate; on définit ainsi un très large domaine de métastabilité qui montre combien la réversibilité de la réaction



$$Y_2(SO_4)_3.4H_2O \rightleftharpoons Y_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

apparaît approximative, tout au moins expérimentalement.

En conclusion, le sulfate d'yttrium et ses deux hydrates successifs en 4 et 8 H_2O forment avec la vapeur d'eau des systèmes qui paraissent être à évolution imparfaitement réversible, du moins pour nos conditions expérimentales, par suite de vitesses de réactions extrêmement faibles dans un vaste domaine de métastabilité, de part et d'autre de la courbe théorique d'équilibre; les sulfates hydratés des terres rares semblent conserver ce caractère. Le sulfate d'yttrium tétrahydraté apparaît toujours comme composé intermédiaire, lors de la déshydratation de $Y_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$ ou lors de l'hydratation de $Y_2(SO_4)_3$ sous pression de vapeur d'eau non saturante.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) V. I. Ivanov, *Kristallografiya*, 9, 1964, p. 655.
(2) W. W. Wendland, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 7, 1957, p. 51.
(3) P. Barret et R. Thiard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2823; 261, 1965, p. 2367.
(4) A. Roux et P. Barret, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 769.
(5) R. Perret, B. Rosso et J. Loriers, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or et *Laboratoire des Terres rares, Centre de Recherche du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Équilibre d'extraction du cobalt à partir de nitrates alcalins fondus.* Note (*) de MM. **Olivier Vittori** et **Maurice Porthault**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié la distribution du cobalt entre l'eutectique fondu $LiNO_3$-KNO_3 et des polyphényles, en utilisant l'oxyde de triphénylphosphine et la triphénylphosphine comme agents d'extraction.
Ils ont examiné plusieurs facteurs modifiant la constante de distribution et obtenu des taux d'extraction supérieurs à 70 %.

L'extraction des cations métalliques, à partir de milieux de sels fondus présente actuellement un gros intérêt, en particulier pour les applications au domaine de l'énergie nucléaire.

En raison des températures de travail, l'utilisation d'une phase organique a été sur le plan pratique limitée au phosphate de *n*-butyle (TBP qui

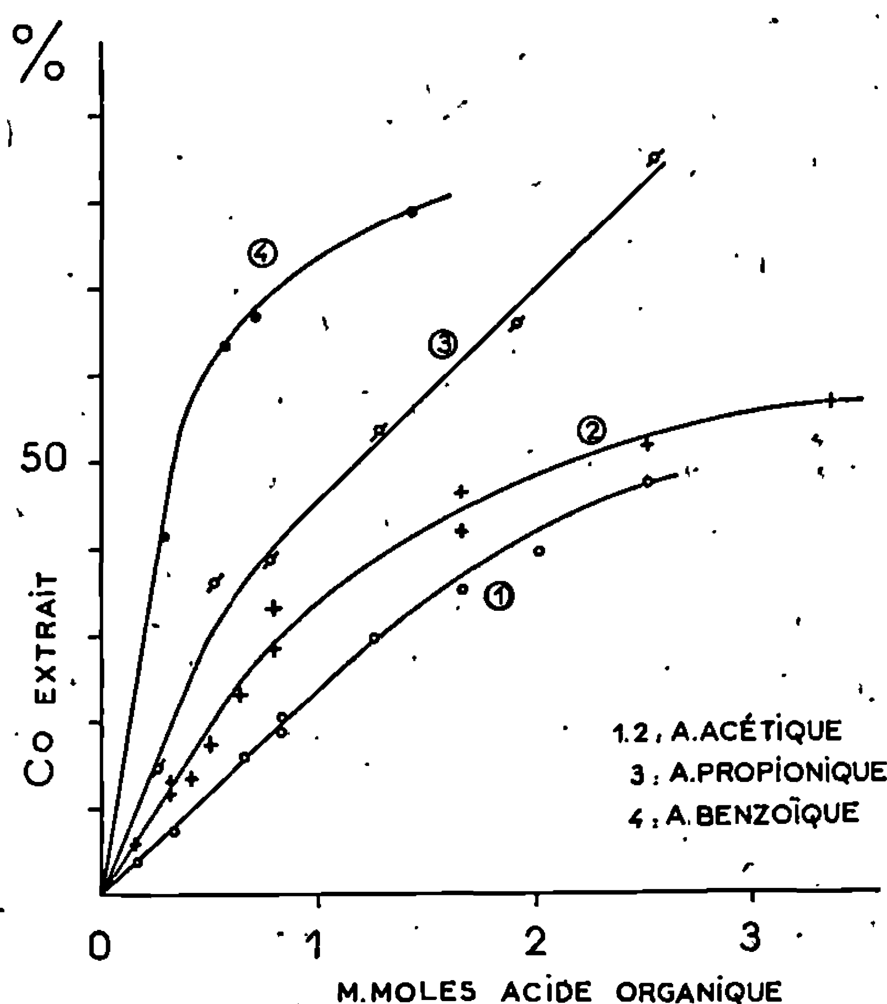


Fig. 1. — Influence de la quantité d'acide en phase organique sur le taux d'extraction. Agent extractant : TPP (0,306 mole/l). Sel utilisé : 1, $Co(NO_3)_2, 6H_2O$; 2, 3 et 4, $CoCl_2, 6H_2O$.

joue le rôle d'agent d'extraction) ([1]), aux silicones liquides ([2]), et aux polyphényles ([3]). On ne dépasse pas ainsi 180°C, c'est pourquoi la phase polaire est constituée de nitrates alcalins fondus.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'eutectique $LiNO_3$-KNO_3 [([4]), ([5]), ([6])] et le fluide caloporteur OMD, constitué de polyphényles (vendu par la Société Progil).

Le partage du cobalt a été étudié à 160°. Il était introduit sous forme de nitrate ou de chlorure dans l'eutectique fondu, préalablement déshydraté au maximum. Nous opérions sous courant d'azote sec.

Le choix de l'agent d'extraction a été orienté sur deux dérivés du phosphore, à caractère donneur : la triphénylphosphine (TPP) et l'oxyde de triphénylphosphine (TPPO).

Leurs complexes du cobalt, décrits à température ordinaire, sont : $Co(NO_3)_2(TPPO)_2$ (7), $CoCl_2(TPP)_2$ (8), $CoCl_2(TPPO)_2$ (9). Nous avons étudié leurs spectres dans l'acétone à 25° et dans l'OMD à 160° et en avons constaté la similitude. Les spectres obtenus permettent d'envisager que seuls ces complexes doivent se former dans le système étudié.

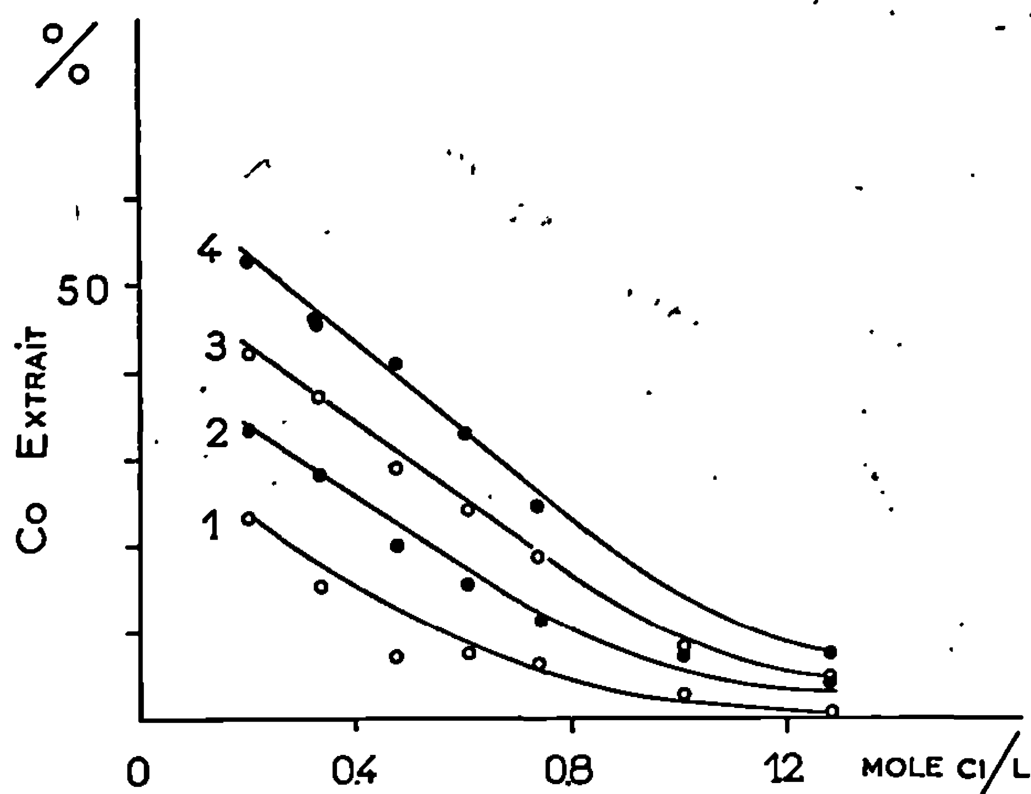


Fig. 2. — Influence de la concentration initiale en ions chlorures dans la phase minérale sur le taux d'extraction du cobalt.
Agent extractant : TPP (0,306 mole/l).
Acide acétique : 1, $0{,}641.10^{-3}$ mole; 2, $0{,}832.10^{-3}$ mole; 3, $1{,}625.10^{-3}$ mole; 4, $2{,}46.10^{-3}$ mole.

Nous avons suivi les taux de partage par analyse sur la phase minérale du cobalt au moyen de l'EDTA. Des contrôles ont été effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique avec un appareil Techtron modèle AA 3. Sur la phase organique, nous avons réalisé des mesures d'absorption dans le visible à 160° avec un spectrophotomètre Jouan modèle senior, modifié au laboratoire pour être utilisable à cette température.

Nous avons constaté, d'une part que la TPP ne permettait d'extraire du cobalt qu'après addition d'acide organique à la phase non polaire, d'autre part que la TPPO n'agissait qu'à partir d'une certaine quantité et qu'en aucun cas la présence d'acide organique n'était favorable mais au contraire détruisait les complexes et oxydait le cobalt.

Dans le cas de la TPP, nous avons examiné l'influence de trois acides organiques (acétique, propionique, benzoïque) sur l'extraction du cobalt introduit, sous forme de chlorure, et l'influence de l'acide acétique sur

l'extraction du cobalt introduit sous forme de nitrate (*fig.* 1). Dans ces quatre cas, l'extraction augmente avec la quantité d'acide. Elle est limitée, pour l'acide acétique, par une décomposition intervenant pour une certaine concentration et pour les deux autres acides par la solubilité des complexes dans la phase organique.

Nous avons alors étudié les spectres dans le visible de ces deux phases organiques. Nous avons constaté, dans tous les cas, un maximum d'absorption à 5 450 Å. Dans les essais avec le nitrate de cobalt, nous n'avons formé qu'un seul complexe $Co(NO_3)_2(TPPO)_2$ et dans ceux avec du chlorure

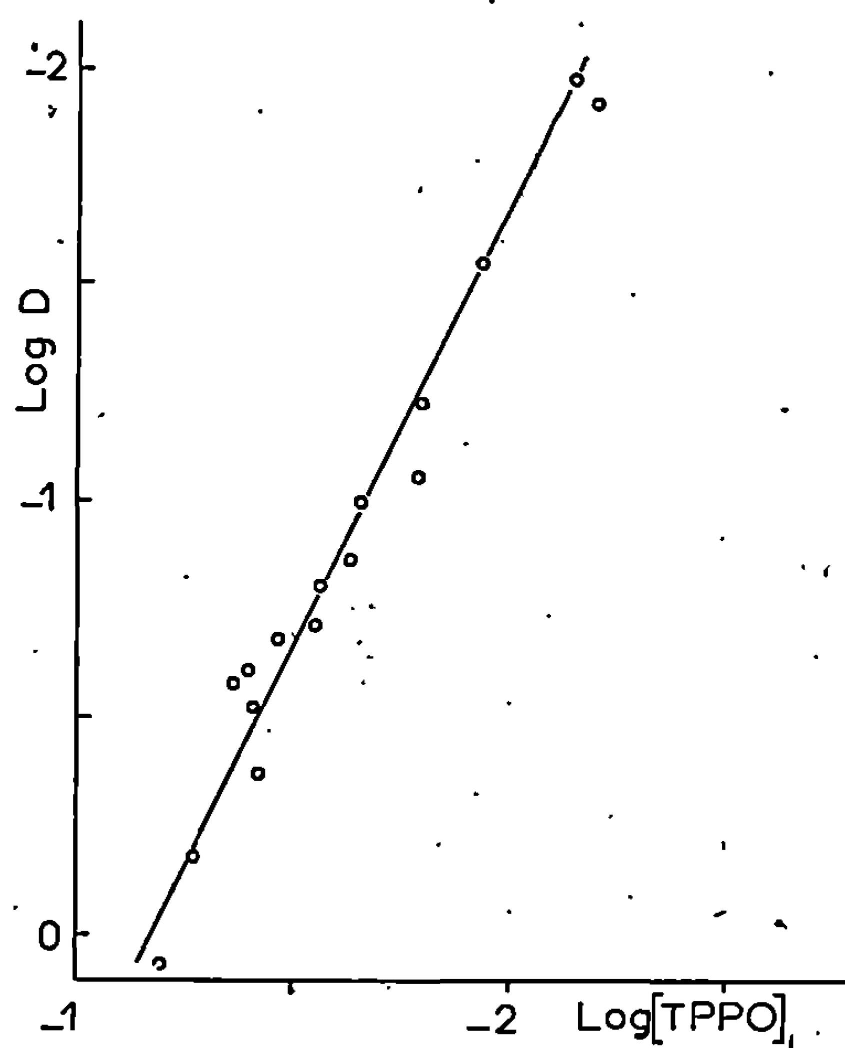


Fig. 3. — Variation du coefficient de partage en fonction de la concentration en TPPO libre en phase organique.

de cobalt, nous avons noté l'existence de pics à 5 810 Å et à 6 600-6 800 Å déformés par rapport à ceux de $CoCl_2(TPP)_2$ et $CoCl_2(TPPO)_2$ mais de caractéristiques communes. Des dosages de chlore ont montré la possibilité d'existence de ces complexes.

Nous avons alors étudié l'évolution de l'extraction du cobalt par la TPP en partant de chlorure de cobalt en fonction de la concentration en chlorure de potassium dans les nitrates fondus (*fig.* 2). Nous avons opéré avec une quantité constante d'acide acétique, nécessaire à l'extraction. Nous avons constaté une nette décroissance du taux de partage avec l'augmentation de la concentration en chlorure, ainsi qu'une nette évolution du spectre de la phase organique. Aux faibles concentrations en chlorure, le complexe $Co(NO_3)_2(TPPO)_2$ est majoritaire. Aux fortes concentrations, les spectres correspondent pratiquement à celui de $CoCl_2(TPPO)_2$.

Il ressort de cette étude que les acides organiques utilisés interviennent dans l'extraction. Or nous avons constaté que des essais avec la TPPO et l'acide acétique se traduisaient par une extraction nulle et une dégradation des phases. La présence des complexes tels que $Co(NO_3)_2(TPPO)_2$ et $CoCl_2(TPPO)_2$ laisse donc supposer que l'acide favorise la transformation de la TPP en TPPO. Le fait que l'acide seul, la TPP seule, et la TPPO en présence d'acide ne permettent aucune extraction, nous pensons que l'oxydation n'est pas simple et intervient par l'intermédiaire d'un complexe avec la TPP.

Nous avons enfin utilisé la TPPO comme agent d'extraction, sans acide, après avoir introduit dans la phase minérale du nitrate de cobalt. Nous avons maintenu constante la teneur en cobalt et augmenté les concentrations en TPPO. Nous avons constaté que l'extraction ne débutait qu'à une concentration de $1,44.10^{-2}$ mole.l^{-1}. Nous avons obtenu les courbes de distribution présentées sur la figure 3. L'étude spectrale dans le visible des phases organiques a montré la présence de $Co(NO_3)_2(TPPO)_2$ seul.

En conclusion, ce travail a révélé divers aspects des conditions d'extraction du cobalt à partir d'une solution de sels fondus avec la TPP et la TPPO. Nous nous sommes surtout attachés aux conditions d'extraction maximale. Nous poursuivons d'autres essais sur de tels systèmes.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) N. M. ISAAC, P. R. FIELDS et R. M. GRUEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 1961, p. 152.
(2) D. HERTZOG, Rapport C. E. A., R. 2628, 1964.
(3) M. ZANGEN et Y. MARCUS, *Israël Journal of Chemistry*, 2, 1964, p. 49.
(4) B. J. BROUGH et D. H. KERRIDGE, *J. Chem. and Eng. Data*, 11, 1966, p. 260.
(5) HARKINS et CLARK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 1828.
(6) A. G. BERGMAN et K. NOGDEV, *Zh. Neorg. Khim.*, 7, 1962, p. 351.
(7) K. ISSLEIB et B. MITSCHERLING, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 304, 1960, p. 73.
(8) F. A. COTTON, D. FAUT et D. M. L. GOODGAME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1780.
(9) E. BANNISTER et F. A. COTTON, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2276.

(Centre de Chimie analytique,
Laboratoire de Chimie analytique II,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau germaniure de titane de formule* Ti_6Ge_5. Note (*) de MM. **Jean Hallais**, **Pierre Spinat** et **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

La nouvelle phase Ti_6Ge_5 a pour paramètre $a = 16,915$ Å, $b = 7,954$ Å, $c = 5,233$ Å. Les domaines d'existence des phases ternaires $(Ti, V)_6Si_5$, $(Ti, Cr)_6Si_5$ et $(Ti, V)_6Ge_5$, $(Ti, Cr)_6Ge_5$ sont précisés.

La préparation des composés supraconducteurs nous a amenés à reprendre l'étude du système V-Si et à mettre en évidence une nouvelle phase V_6Si_5 (1), dont les caractéristiques cristallines s'apparentent à celles des stannures Nb_6Sn_5 et β-Ti_6Sn_5 (groupe d'espace I *mmm*) [(2), (3)] :

	a.	*b*.	*c*.
Nb_6Sn_5...........	16,843 Å	9,199 Å	5,658 Å
β-Ti_6Sn_5...........	16,930 »	9,144 »	5,735 »
V_6Si_5.............	15,966 »	7,501 »	4,858 »

L'existence de tels composés laissait présager la possibilité de formation de germaniures M_6Ge_5. L'étude systématique des solutions solides $(Ti, V)_6Ge_5$ et $(Ti, Cr)_6Ge_5$ a conduit à mettre en évidence un nouveau composé binaire Ti_6Ge_5.

Ces différentes phases ont été formées à partir de vanadium à 99,8 %, de titane et de chrome à 99,9 %, de silicium et de germanium de pureté supérieure à 99,99 %. Les constituants massifs, en quantité calculée, ont été fondus par induction sur creuset de cuivre refroidi et sous atmosphère d'argon purifié. La préparation de ces composés présente des difficultés; de même que nous n'avions pas obtenu V_6Si_5 pur à l'état massif (1), les clichés de diffraction X du germaniure Ti_6Ge_5 présentent toujours quelques raies faibles qui ne s'indexent pas dans la maille proposée. Par contre, la préparation des solutions solides $(Ti_{0,1}V_{0,9})_6Si_5$ et $(Ti_{0,9}V_{0,1})_6Ge_5$ conduit à des phases pures. Le refroidissement brutal depuis l'état fondu des divers alliages précédents fait apparaître en surface de l'échantillon de petits monocristaux de la phase M_6X_5 (X = Ge, Si).

L'étude d'un monocristal sur chambre de Weissenberg a montré une similitude de structure entre ces germaniures, ce qui conduit à leur attribuer une maille orthorhombique et à mettre en évidence une relation d'extinction $h + k + l = 2n$. Les paramètres cristallins de Ti_6Ge_5 précisés par l'indexation du cliché de poudre (K_{α_1} du cuivre) (tableau I) ont pour valeur

$$a = 16,915 \pm 0,002 \text{ Å}, \quad b = 7,954 \pm 0,002 \text{ Å}, \quad c = 5,233 \pm 0,001 \text{ Å}.$$

Les analogies de maille, de symétrie cristalline et de constituants, Ti d'une part, Ge et Sn d'autre part, nous permettent de supposer que ce

TABLEAU I.

Ti_6Ge_5.

Indices.	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{obs}$	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{calc}$	Intensité observée.
2 0 0...	–	0,013 98	–
1 1 0...	–	0,019 30	–
3 1 0...	–	0,047 26	–
4 0 0...	–	0,055 92	–
0 2 0...	–	0,063 22	–
2 1 1...	–	0,066 31	–
2 2 0...	0,077 33	0,077 20	tf
5 1 0...	0,103 18	0,103 18	f
1 2 1...		0,103 23	
4 1 1...	0,108 13	0,108 24	f
4 2 0...	–	0,119 14	–
6 0 0...	–	0,125 82	–
3 2 1...	–	0,131 19	–
– ...	0,141 07	–	ttf
1 3 0...	–	0,145 75	–
0 0 2...	0,146 12	0,146 07	m
2 0 2...	–	0,160 05	–
1 1 2...	0,165 47	0,165 37	tf
3 3 0...	0,173 72	0,173 71	F
6 1 1...	0,178 00	0,178 14	mF
7 1 0...	0,187 09	0,187 06	F
5 2 1...		0,187 12	
6 2 0...	0,188 75	0,189 04	f
2 3 1...	0,193 22	0,192 75	TF
3 1 2...		0,193 33	
4 0 2...	0,202 30	0,201 99	f
– ...	0,207 19	–	tf
0 2 2...	0,209 13	0,209 29	F
– ...	0,216 83	–	ttf
2 2 2...	–	0,223 27	–
8 0 0...	0,223 28	0,223 68	f
5 3 0...	0,229 87	0,229 63	f
4 3 1...	0,234 95	0,234 69	f
5 1 2...	0,249 32	0,249 25	tf
0 4 0...	–	0,252 90	–
4 2 2...	0,265 32	0,265 21	mf
2 4 0...	–	0,266 88	–
7 2 1...	–	0,270 99	–
6 0 2...	–(*)	0,271 89	–
8 1 1...	0,276 10	0,276 00	m
8 2 0...	–	0,286 90	–
1 3 2...	–	0,291 82	–
1 4 1...	0,293 04	0,292 91	tf
9 1 0...	0,298 62	0,298 90	tf
6 3 1...	0,304 71	0,305 23	tf
4 4 0...	0,308 94	0,308 81	tf
7 3 0...	–	0,313 51	–
3 3 2...	–	0,319 78	–
3 4 1...	0,321 37	0,320 87	f

$(Ti_{0,9}V_{0,1})_6Ge_5$.

Indices.	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{obs}$	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{calc}$	Intensité observée.
2 0 0...	–	0,014 10	–
1 1 0...	–	0,019 47	–
3 1 0...	–	0,047 67	–
4 0 0...	–	0,056 40	–
0 2 0...	–	0,063 80	–
2 1 1...	–	0,067 08	–
2 2 0...	0,077 89	0,077 90	tf
5 1 0...	0,104 27	0,104 08	f
1 2 1...		0,104 35	
4 1 1...	0,109 35	0,109 38	f
4 2 0...	–	0,120 20	–
6 0 0...	–	0,126 90	–
3 2 1...	–	0,132 55	–
1 3 0...	–	0,147 07	–
0 0 2...	0,148 09	0,148 12	mF
2 0 2...	–	0,162 22	–
1 1 2...	0,167 58	0,167 59	f
3 3 0...	0,175 31	0,175 28	F
6 1 1...	0,179 90	0,179 88	mF
7 1 0...	0,188 88	0,188 68	F
5 2 1...		0,189 05	
6 2 0...	0,190 69	0,190 70	f
2 3 1...	0,194 80	0,194 68	TF
3 1 2...	0,195 79	0,195 79	TF
4 0 2...	0,205 11	0,204 52	f
0 2 2...	0,212 01	0,211 92	F
8 0 0...	0,225 63	0,225 60	mf
2 2 2...	–	0,226 02	–
5 3 0...	0,231 61	0,231 67	f
4 3 1...	0,236 95	0,236 98	f
5 1 2...	0,252 26	0,252 19	tf
0 4 0...	–	0,255 20	–
4 2 2...	0,268 38	0,268 32	mf
2 4 0...	–	0,269 30	–
7 2 1...	–	0,273 55	–
6 0 2...	0,275 15	0,275 02	f
8 1 1...	0,278 40	0,278 58	mf
8 2 0...	–	0,289 40	–
1 3 2...	–	0,295 19	–
1 4 1...	0,295 73	0,295 75	f
9 1 0...	0,301 62	0,301 48	f
6 3 1...	0,307 61	0,307 48	f
4 4 0...	0,311 70	0,311 60	f
7 3 0...	0,316 40	0,316 28	tf
3 3 2...	–	0,323 39	–
3 4 1...	0,323 93	0,323 95	mf

(*) Coïncidence avec l'étalon interne Si.

TABLEAU II.

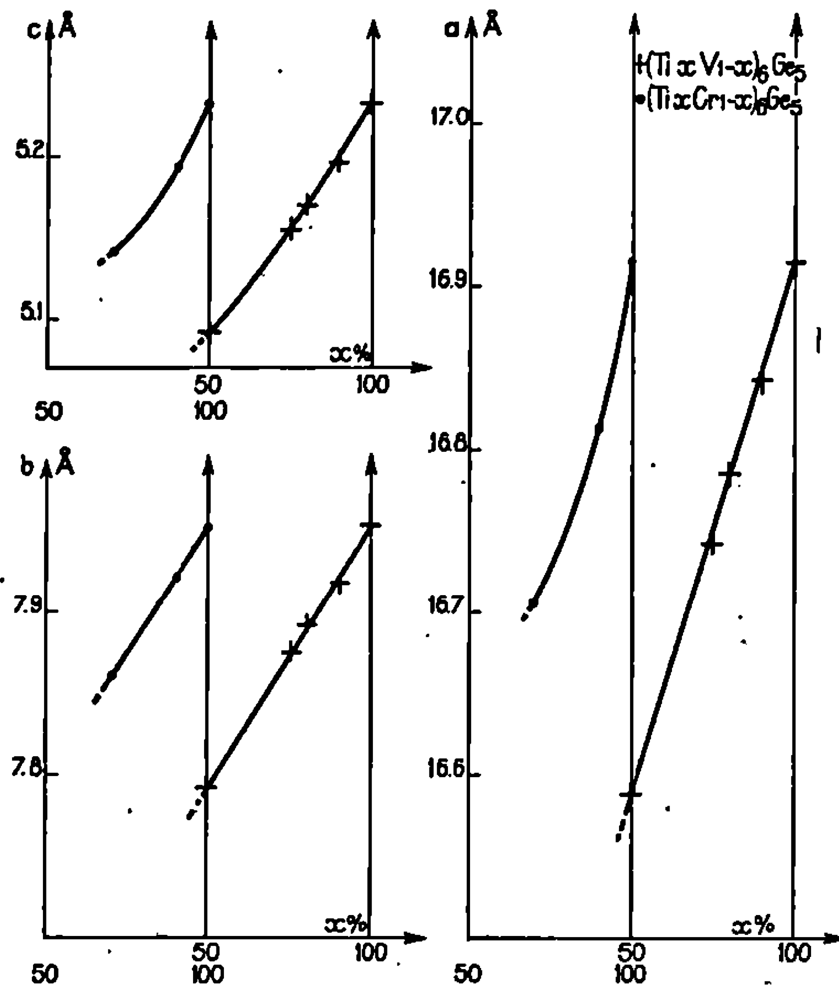
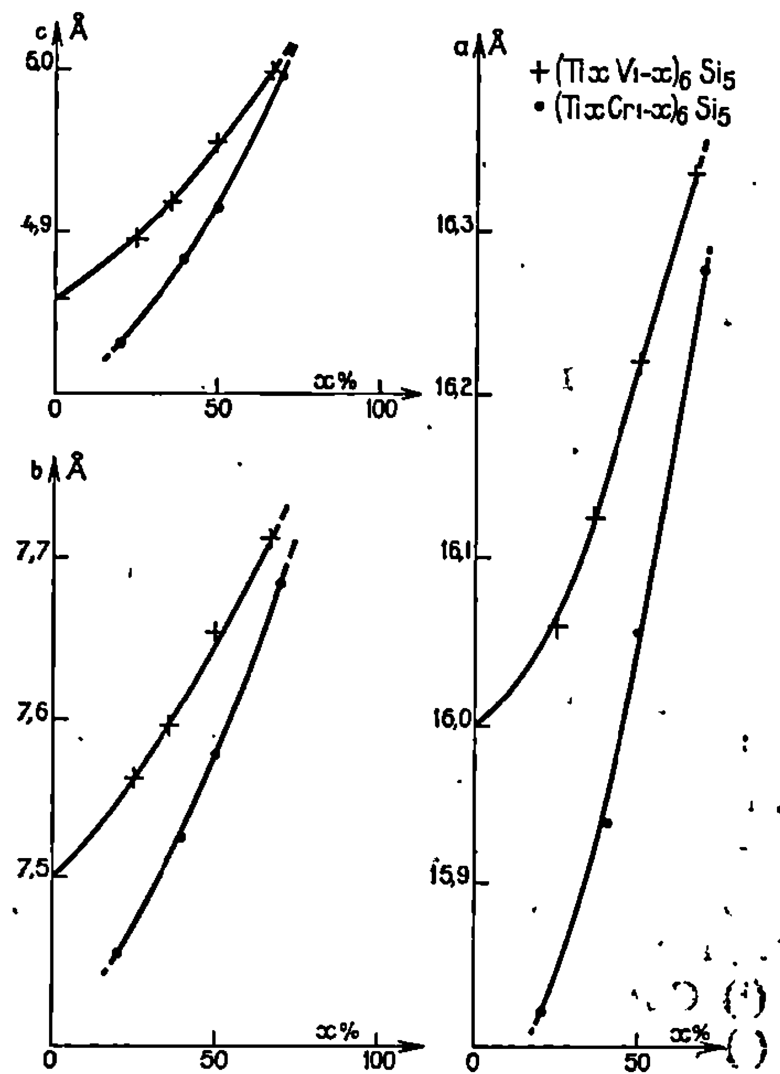


TABLEAU III.



Variations des paramètres cristallins des solutions solides.

$(Ti_x, V_{1-x})_6Ge_5$ $(Ti_x, V_{1-x})_6Si_5$

$(Ti_x, Cr_{1-x})_6Ge_5$ $(Ti_x, Cr_{1-x})_6Si_5$

composé est isomorphe de β-Ti_6Sn_5 de groupe d'espace I *mmm* [3]. Nous lui avons donc attribué la formule Ti_6Ge_6.

Les solutions solides $(Ti, V)_6Ge_5$ et $(Ti, Cr)_6Ge_5$ apparaissent pures sensiblement jusqu'à la teneur de 50 % atomique en vanadium et la teneur de 30 % atomique en chrome. Le tableau II précise la variation des paramètres cristallins.

Des siliciures ternaires $TiVSi_2$ et $TiCrSi_2$ avaient déjà été signalés par Gladyshevskii et Markiv [(4), (5)]. L'étude comparée des diagrammes de Weissenberg révèle la complète similitude entre V_6Si_5 et ces phases. En fait, il existe un domaine étendu de solutions solides, le tableau III indique la variation des paramètres cristallins : la phase $(Ti, V)_6Si_5$ apparaît jusqu'à 70 % atomique en titane, et la phase $(Ti, Cr)_6Si_5$ dans l'intervalle de 20 à 75 % atomique en titane.

L'existence du germaniure Ti_6Ge_5 analogue aux stannures Nb_6Sn_5, β-Ti_6Sn_5 et au siliciure V_6Si_5 constitue un argument en faveur de l'hypothèse de l'isotypie de toutes ces phases. Toutefois, l'observation des taches de diffraction $h0l$ et $0kl$ pour $l = 2n + 1$ a nécessité de très longues poses dans le cas du germaniure Ti_6Ge_5; dans les mêmes conditions d'exposition, les diagrammes de Weissenberg de V_6Si_5 présentent sur les axes des traînées de diffusion qui peuvent masquer des taches de diffraction de faible

intensité. L'absence de ces réflexions entraînerait une règle d'extinction supplémentaire ($0kl$, $k = 2n$; $h0l$, $h = 2n$) et conduirait aux groupes d'espace I *bam* et I *ba*2. C'est d'ailleurs ce que proposent Goldschmidt et Brand (6) lorsqu'ils signalent l'existence d'une phase présentant un cliché de rayons X analogue à V_6Si_5 et de composition approchée $Nb_3Cr_7Si_{10}$:

$$a = 15{,}82\ \text{Å},\qquad b = 7{,}51\ \text{Å},\qquad c = 4{,}90\ \text{Å}.$$

L'étude cristallographique complète actuellement en cours permettra de préciser les relations de structures entre ces siliciures, germaniures et stannures.

Le composé Ti_6Ge_5 pas plus d'ailleurs que V_6Si_5 ne montre de transition supraconductrice au-dessus de 1,5°K.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) J. Hallais, J. P. Sénateur et R. Fruchart, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1947.

(2) J. R. Ogren, T. G. Ellis et J. F. Smith, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 968.

(3) J. H. N. Van Vucht, H. A. C. M. Bruning, H. C. Donkersloot et A. H. Gomes de Mesquita, *Philips Research Reports*, 19, 1964, p. 407.

(4) Gladyshevskii, Markiv, Efimov et Samtsky, *Neorg. Materialy*, 1, 1965, p. 1115.

(5) J. J. Markiv, *Acta Cryst. VIIth Internat. Congress and Symposium*, Moscou, 6, 31, 1966, A 84.

(6) H. J. Goldschmidt et J. A. Brand, *J. Less Common Metals*, 3, 1961, p. 34.

(Laboratoire de Chimie minérale du Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des transformations cristallines présentées à haute température par le composé* $LaYbO_3$. Note (*) de M. **Jean-Pierre Traverse**, Mme **Juliette Coutures** et M. **Marc Foëx**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le composé $LaYbO_3$ de structure orthorhombique à la température ambiante, présente à haute température deux transformations cristallines. La variété stable au voisinage de la fusion possède une structure cubique centrée, ressemblant à la forme de haute température de certains sesquioxydes de lanthanides (La_2O_3 à Gd_2O_3).

Les sesquioxydes de lanthane et d'ytterbium donnent par combinaison un oxyde double de formule $LaYbO_3$ et de structure pérowskite [(1), (2)]. A température ambiante cette structure peut être décrite dans le système orthorhombique [(1), (2)] ou encore dans un système pseudomonoclinique avec $a' = c'$, et $\beta = 92°$, ce qui correspond à une maille pérowskite fortement déformée.

Dans une première étape, nous avons examiné ce produit par analyse thermique à haute température, afin de déceler ainsi les anomalies susceptibles de correspondre à des transformations cristallines. Nous avons procédé ensuite à une étude des structures présentées par ce composé jusqu'à son point de fusion, en utilisant pour cela les rayons X à haute température.

L'examen par analyse thermique de ce composé, effectué au moyen d'un pyromètre optique (3), lors du refroidissement suivant la fusion, fait apparaître trois phénomènes se succédant dans le temps :

1° Vers 2120°C un palier de température correspondant à la solidification;

2° Vers 2 040°C un rebroussement de la courbe température-temps;

3° Vers 1860°C une inflexion de la courbe précédente, présentant seulement une intensité moyenne.

Les spectres de Debye-Scherrer effectués entre 1100 et 1850°C (*figure*) peuvent être indexés dans un système orthorhombique semblable à celui de la température ambiante, ce qui semble indiquer que ce produit ne présenterait pas de transformation jusqu'à 1850°C. La maille cristalline tendrait vers une moindre déformation; cependant celle-ci resterait encore importante vers 1800°C; en effet, l'angle β de la maille pseudomonoclinique est alors encore supérieur à 91°.

Au-dessus de 1850°C, le spectre se simplifie : on observe une transition vers une forme qui pourrait être hexagonale (*fig.*). Cependant le domaine de cette forme de haute température est relativement étroit. Vers 2 000°C, il apparaît en effet les raies d'une nouvelle forme cristalline, raies qui

TABLEAU I.

Diagramme de poudre ($Cu K_\alpha$) *de* $LaYbO_3$ *vers* 2 080°C.
$a_{moyen} = 4,325$ Å.

h k l.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	a (Å).
1 1 0.....	3,056	100	4,322
2 0 0.....	2,164₅	20	4,329
2 1 1.....	1,765	30	4,323
2 2 0.....	1,529	60	4,325
3 1 0.....	1,3675	10	4,324

TABLEAU II.

Paramètres de maille de différents oxydes sous la forme X.

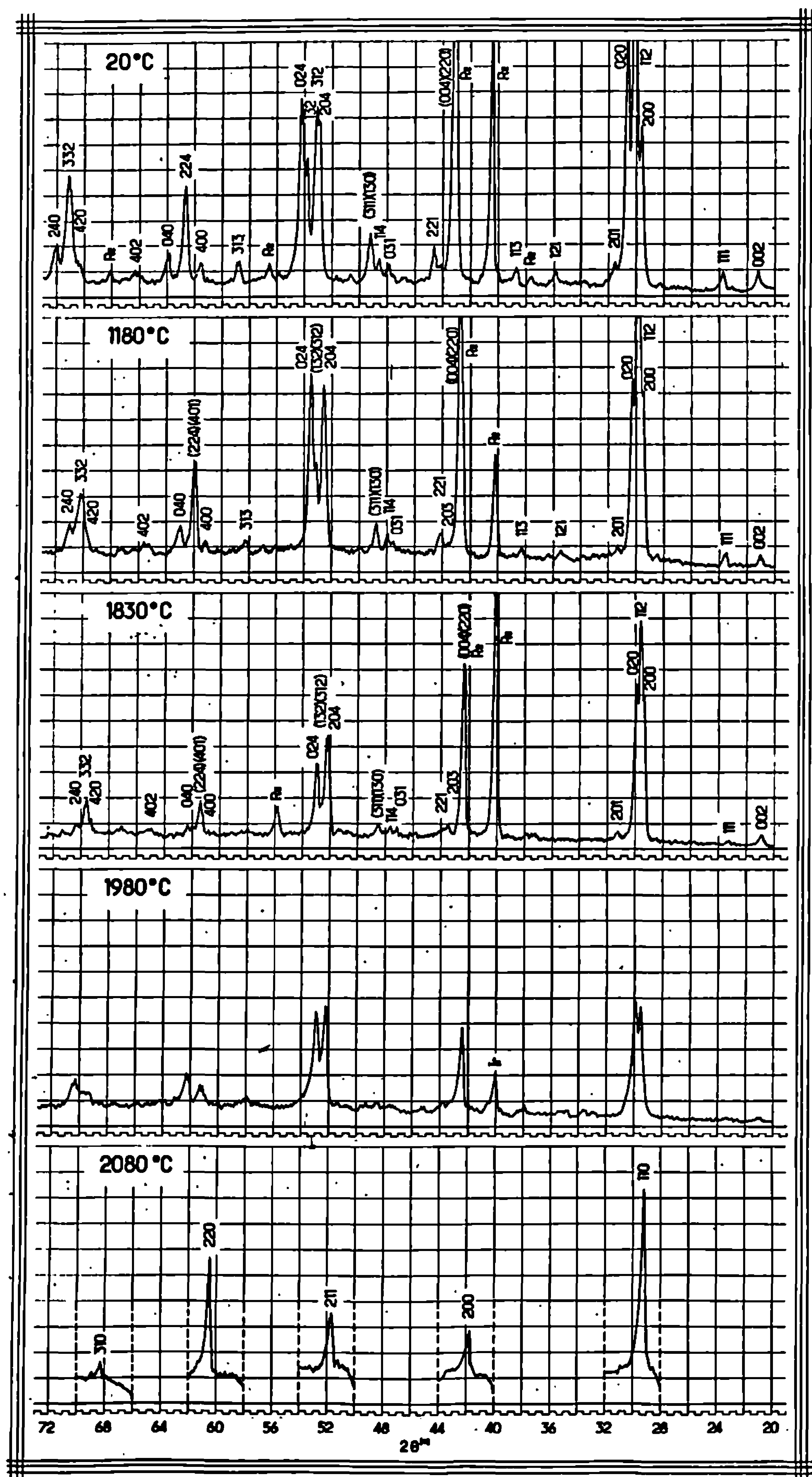
Oxyde.	Rayon ionique Ln^{+++} (Å).	a (± 0,005 Å).
La_2O_3.......	1,14	4,51
Pr_2O_3.......	1,06	4,415
Nd_2O_3.......	1,04	4,40
Sm_2O_3.......	1,00	4,34
$LaYbO_3$.....	(1,00)	4,325
Gd_2O_3.......	0,97	4,31

subsistent seules à plus haute température jusqu'au point de fusion. Ce spectre peut être indexé dans le système cubique centré (tableau I) avec un paramètre $a = 4,325$ Å et une molécule par maille. Les deux transformations précédentes sont réversibles et l'on réobtient lors du retour à froid la forme de départ. Cependant lorsque le produit a été porté à très haute température (domaine de la forme cubique), on note alors une forte orientation cristalline suivant les plans 020 de la forme orthorhombique.

Il est intéressant de rapprocher les transformations précédentes, d'une part des transformations observées dans le cas des composés de structure pérowskite, d'autre part de la transformation présentée à haute température par les différents sesquioxydes de lanthanides du début de la série (La_2O_3 à Gd_2O_3 inclus).

Dans le cas de corps tels que les zirconates de strontium $SrZrO_3$, de calcium $CaZrO_3$ ou de plomb $PbZrO_3$, ou encore du chromite de lanthane $LaCrO_3$, on observe l'évolution de la structure pérowskite déformée vers la structure pérowskite idéale. Cette évolution est progressive. La transition vers la maille cubique à partir de la maille orthorhombique s'effectue le plus souvent par un intermédiaire quadratique ou hexagonal. Dans le cas de $LaYbO_3$ on observe de même une transition vers une forme cubique, mais de plus haute symétrie et de grand volume spécifique. Ces transformations semblent par ailleurs impliquer des bouleversements importants de la structure, ainsi que semblent l'indiquer l'existence d'effets thermiques importants et la coexistence des phases dans un intervalle de température notable.

Pour la forme cubique de $LaYbO_3$ on peut émettre l'hypothèse de l'existence d'une maille dérivée de la maille pérowskite dans laquelle ne seraient pas différenciés les atomes métalliques de nature différente. Cette symétrisation apparente de la position des cations pourrait procéder d'une adaptation dans ce sens du réseau anionique ou bien d'un phénomène de désordre.



Spectres de Debye Scherrer (CuK_α) de $LaYbO_3$ à différentes températures.

Il est intéressant de noter l'analogie de ce spectre cubique avec les spectres obtenus pour la forme X, mise en évidence à haute température pour les sesquioxydes de terres rares de La_2O_3 à Gd_2O_3 inclus [4]. Dans

les cas de Nd_2O_3 et Gd_2O_3 les diagrammes Debye-Scherrer complets ont été obtenus pour cette forme X; ils correspondent à une structure cubique centrée. L'addition de CaO a pour effet d'abaisser le point de transformation. Dans ces conditions l'enregistrement du diagramme de la forme X est rendu plus facile et il a été effectué pour La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 et Sm_2O_3. Dans chaque cas le spectre obtenu correspond à une structure cubique centrée. Cependant le paramètre de maille, déterminé à plus basse température a une valeur plus faible que dans le cas du corps pur. Ces résultats permettent de confirmer le type de structure cubique centrée pour la forme X.

Dans le cas des oxydes de lanthanides, cette forme est issue de la forme hexagonale H. La transition s'effectue sans changement de volume important. On compte une molécule par maille; le volume spécifique est élevé.

La forme de plus haute température de $LaYbO_3$ présente un spectre de poudre tout à fait semblable à celui de la forme X. Aussi avons-nous reporté dans un même tableau (tableau II), respectivement les valeurs relatives aux paramètres de maille et aux volumes moléculaires pour les différents corps présentant cette même structure cubique centrée. On a indiqué dans le cas de $LaYbO_3$ un rayon ionique égal à la moyenne des rayons ioniques de La^{3+} et Yb^{3+}, ce qui situe ce composé au niveau de Sm_2O_3. En fait, $LaYbO_3$ semble se comporter en ce qui concerne cette forme de haute température comme un composé de type Ln_2O_3 dont le rayon ionique Ln^{3+} aurait une valeur sensiblement inférieure à la moyenne des rayons ioniques de La^{3+} et Yb^{3+}.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) S. J. Schneider et R. S. Roth, *J. Amer. Ceramic Soc.*, 64 A, 1960, p. 317.
(2) C. Teske et H. Mueller Buschbaum, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4, 1968, p. 151.
(3) M. Foëx, *Rev. int. Hautes Temp. et Réfract.*, 3, 1966, p. 309.
(4) M. Foëx et J. P. Traverse, *Rev. int. Hautes Temp. et Réfract.*, 3, 1966, p. 429.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires,*
Centre National de la Recherche Scientifique,
B. P. n° 13, *Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réfractairité et de la structure des phases de haute température présentées par le système zircone-oxyde de lanthane.* Note (*) de M. **Alain Rouanet**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le système zircone-oxyde de lanthane a été étudié à très haute température jusqu'à la fusion des produits. Le diagramme proposé définit la nature et le domaine d'homogénéité des phases au-dessus de 1800°C, ainsi que la réfractairité des produits de différentes compositions.

De nombreux et importants travaux ont déjà été réalisés sur le système zircone-sesquioxyde de lanthane. Il convient de citer, en particulier, les diagrammes établis par Brown et Duwez ([1]), puis par Roth ([2]), ce dernier mettant en évidence un composé $La_2Zr_2O_7$ de structure pyrochlore. Perez y Jorba et Collongues ([3]) ont procédé à une étude approfondie de ce système.

Dans ce qui va suivre, nous avons essentiellement essayé d'étudier ce qui se passe au niveau et au voisinage de la fusion et de définir l'étendue des phases de très hautes températures, domaines qui n'avaient pas encore été entièrement précisés. Les techniques d'analyse thermique ([5]) et de rayons X à haute température ([6]) utilisées pour cette étude ont déjà été décrites antérieurement.

Le diagramme de solidification établi pour le système au moyen de l'analyse thermique, fait apparaître trois maximums de réfractairité correspondant aux oxydes ZrO_2 (2 710°C) et La_2O_3 (2 310°C) et au composé $La_2Zr_2O_7$ (2 280°C). Ce dernier étant encadré par deux eutectiques vers 25 mol La_2O_3 % (2 220°C) et 62,5 mol La_2O_3 % (2 030°C).

Tableau I.

Paramètres des solutions solides hexagonales formées par la dissolution de la zircone dans le sesquioxyde de lanthane.

mol % La_2O_3...	100.	95.	90.	85.	80.	75.
a(Å).........	$3,93_7$	$3,93_0$	$3,92_2$	$3,91_0$	$3,89_6$	$3,89_0$
c(Å).........	$6,13_2$	$6,14_2$	$6,14_7$	$6,15_0$	$6,15_2$	$6,15_2$
$\frac{c}{a}$...........	$1,55_7$	$1,56_3$	$1,56_7$	$1,57_4$	$1,57_9$	$1,58_2$

La solubilité du sesquioxyde de lanthane dans la zircone, très élevée à haute température, diminue rapidement lorsque la température décroît. On note ainsi une phase cubique du type fluorine partant de la zircone même. La transformation cubique-quadratique présentée par cette dernière un peu au-dessus de 2 300°C est fortement abaissée par la présence de sesquioxyde de lanthane en solution. Sauf dans le cas de la zircone pure, on a mis en évidence un domaine biphasé (quadratique + cubique). Les

solutions solides cubiques ont une réfractairité décroissante avec l'élévation du taux en La_2O_3. Le diagramme fait apparaître à 1850°C et 5 mol La_2O_3 % un point eutectoïde correspondant à la disparition de la phase cubique type fluorine C_1 et à l'apparition d'un domaine biphasé (quadratique Q + pyrochlore P).

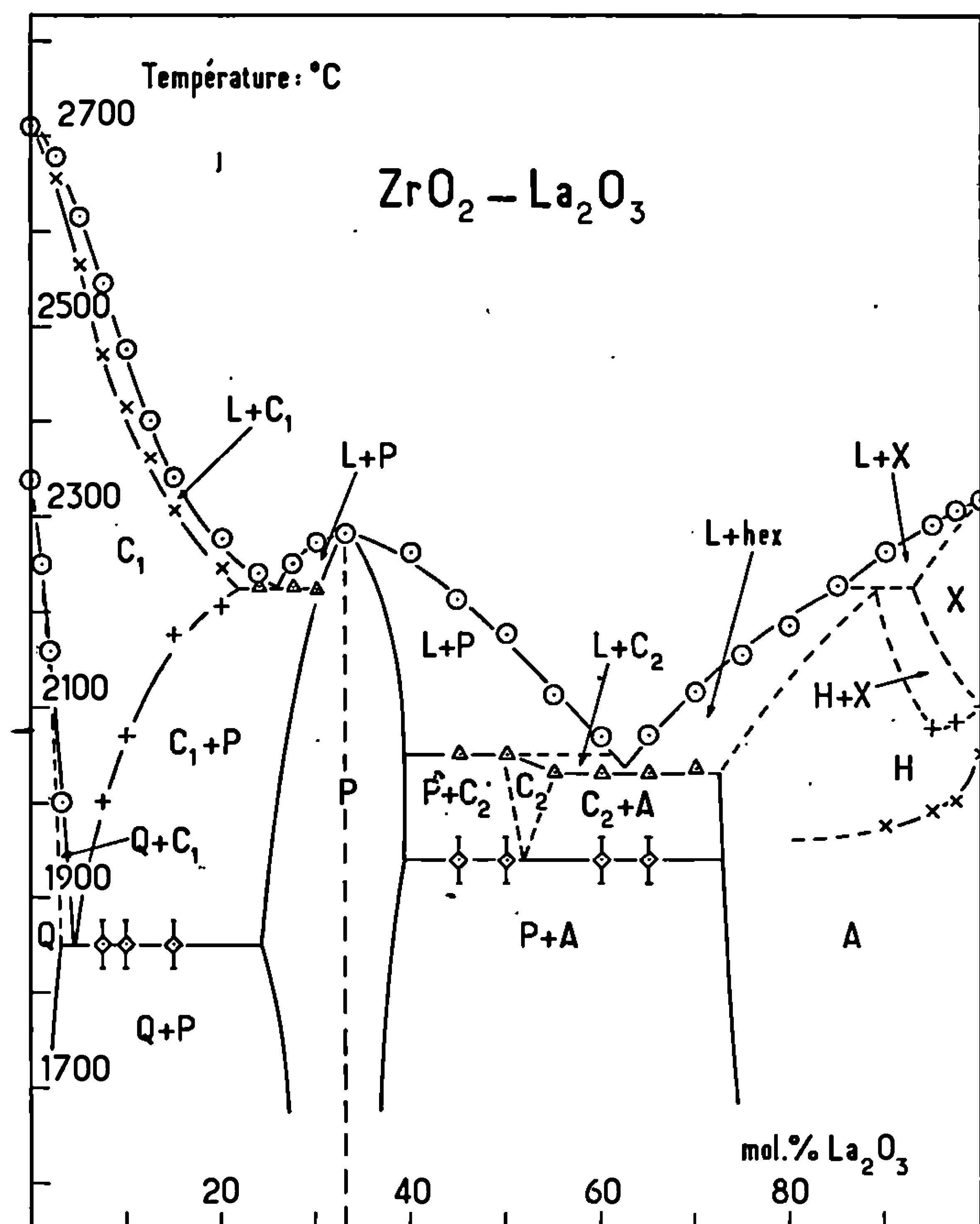


Diagramme de phases du système ZrO_2-La_2O_3 à haute température.

Le composé $La_2Zr_2O_7$ de structure cubique à faces centrées du type pyrochlore est bien connu [(2), (3), (4)]; sa formation procède d'une réorganisation des réseaux cationiques et anioniques entraînant une mutation des lacunes anioniques à partir de la solution cubique désordonnée. Ce composé défini à un domaine d'homogénéité relativement étroit (*fig.* 1). On a mis en évidence à haute température d'importants domaines biphasés se situant entre la phase pyrochlore P d'une part, et les autres phases cubiques C_1 et C_2 qui l'entourent.

Les résultats obtenus au moyen des rayons X à haute température n'indiquent pas la présence de phase cubique type fluorine en dessous de 1850°C; il n'y aurait donc pas de stabilisation de la zircone par l'oxyde de lanthane au sens où on l'entend généralement.

Du côté du sesquioxyde de lanthane on peut citer les points suivants :

a. La zircone se dissout dans la forme hexagonale A de l'oxyde de lanthane dans de larges proportions, jusqu'à 25 mol % ZrO_2 environ, dans le domaine étudié au-dessus de 1800°C. La substitution des cations Zr^{++++} aux cations La^{+++} se traduit par une dilatation de la maille selon l'axe sénaire et une contraction dans le plan normal à cet axe (tableau I). Il y a vraisemblablement création de lacunes cationiques, le réseau des anions demeurant inchangé.

b. La phase hexagonale précédente subit, tout au moins au voisinage du sesquioxyde, une transition qui transforme la structure d'origine A en une nouvelle structure H également hexagonale. Cette transition A $\rightleftharpoons$ H est semblable à celle étudiée à propos de La_2O_3 pur ([6]) et correspond au passage à une forme de plus haute température sans rupture de la maille cristalline.

c. A plus haute température encore et dans un étroit domaine de composition, la forme H donne naissance à une phase cubique centrée précédemment étudiée ([6]).

d. Au niveau de la composition équimoléculaire (ZrO_2-La_2O_3) apparaît une phase cubique C_2 de haute température dans un domaine de composition tout à fait distinct de celui de la phase C_1. La structure observée par la méthode de Debye-Scherrer à haute température est, à première vue, du type fluorine. Cependant à la suite de nombreux résultats obtenus pour les systèmes zircone-oxyde des lanthanides il est permis de penser qu'il s'agit d'une structure cubique du type Tl_2O_3 directement dérivée de la structure fluorine. Dans le cas présent, les raies de surstructuration n'apparaîtraient pas en raison de la température élevée et de la forte teneur en zircone. Dans cette hypothèse, on interprète la présence de cette phase C_2 comme une résurgence de la forme cubique métastable de La_2O_3 provoquée par la substitution d'une grande quantité d'ions Zr^{++++} de petite dimension aux ions La^{+++}. En effet, une telle substitution, et cela a été prouvé par ailleurs, tend à accroître le domaine de stabilité de la forme cubique des sesquioxydes des lanthanides.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

([1]) F. H. Brown et Pol Duwez, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, n° 3, 1955, p. 95-101.

([2]) R. S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 56, 1956, p. 17-25.

([3]) M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1967-1968.

([4]) M. Perez y Jorba, *Thèse* (*Annales de Chimie*, 7, n°s 7-8, 1962, p. 479-512).

([5]) M. Foëx, *Rev. Hautes Températures et Réfractaires*, 3, 1966, p. 309-326.

([6]) M. Foëx et J. P. Traverse, *Rev. Hautes Températures et Réfractaires*, 3, 1966, p. 429-453.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires,*
Centre National de la Recherche Scientifique,
B. P. n° 13, *Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réaction de* SO_3 *sur* KBr *dans* SO_2 *liquide. Données conductimétriques.* Note (*) de MM. **Serge Noël, Gérard Delesalle** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs complètent et étendent, en se basant sur des données conductimétriques et analytiques, certaines conclusions formulées à propos de la préparation du bromosulfate de potassium. Ils proposent des mécanismes de réactions, expliquant la formation de trisulfate, puis de polysulfates de potassium.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit une méthode de préparation d'un composé nouveau : le bromosulfate de potassium. Cette préparation est intervenue à la suite d'une étude conductimétrique qui n'était pas, à l'époque, parfaitement au point. Depuis nous l'avons améliorée et l'objet de cette Note est de compléter et d'étendre certaines conclusions formulées précédemment.

La cellule conductimétrique, thermostatée à — 25° par une jaquette, est constituée par un récipient à fond plat permettant une agitation magnétique. Le couvercle est muni de plusieurs entrées rodées. L'une d'elles sert au passage des électrodes, une autre à l'introduction de SO_2 et du réactif titrant. La troisième reste en communication avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'une colonne à P_2O_5. Enfin un puits thermométrique permet d'enregistrer la température, dont la variation absolue ne dépasse jamais $\pm$ 0°,5 à l'introduction du réactif. Au moment de la mesure l'écart est toujours inférieur à $\pm$ 0°,1. On commence par condenser exactement 50 cm³ de SO_2 dans la cellule. On y dissout KBr sec et broyé en quantité déterminée. La solution de SO_3 dans l'anhydride sulfureux est ajoutée lentement à l'aide d'une burette rodée thermostatée, en série avec la cellule. L'appareil de mesure proprement dit est un conductimètre « Tacussel », type CD 6.

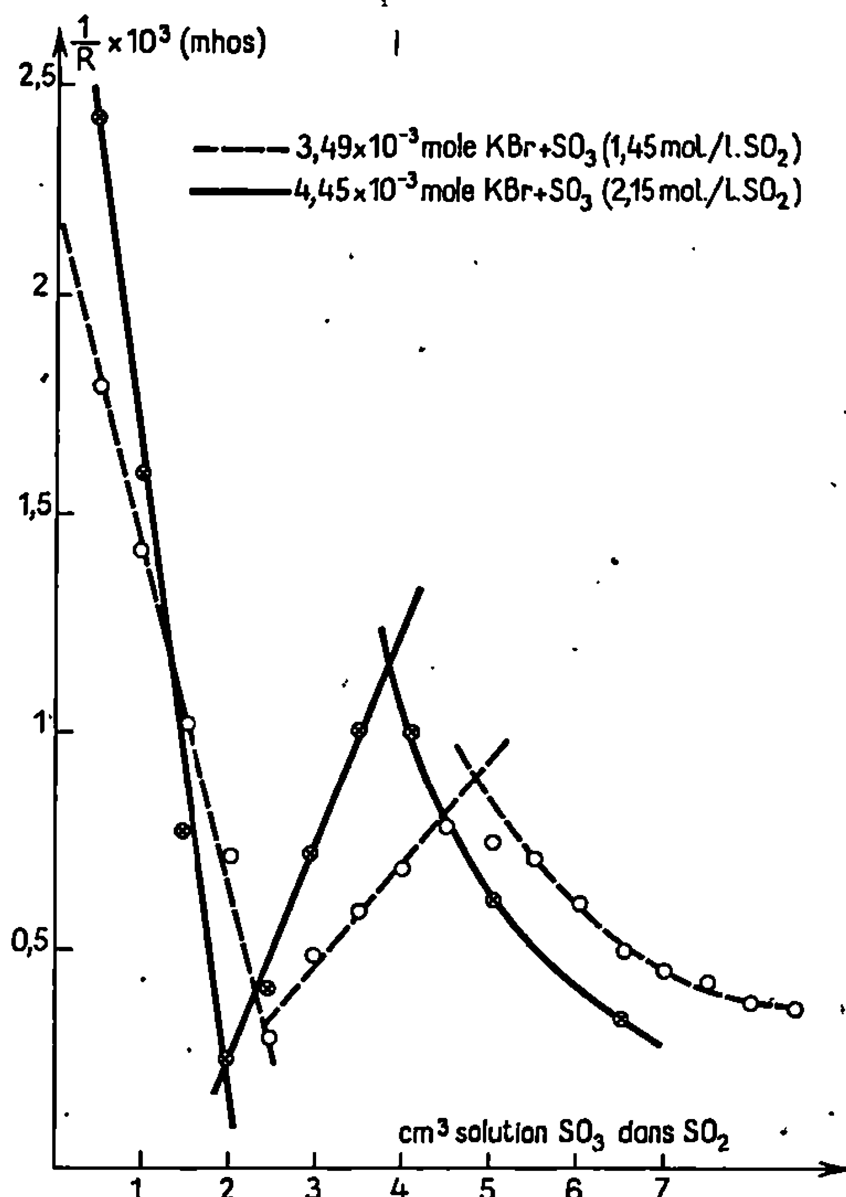
Dès l'introduction de la solution de SO_3, la conductance de la solution diminue et ceci jusqu'à l'addition d'une quantité de SO_3 équimoléculaire, c'est-à-dire jusqu'à la fin de la précipitation du bromosulfate, marquée par une cassure nette.

Le long de la première branche de courbe la valeur de la conductance est très stable. Au-delà de cette première équivalence, en même temps qu'apparaît une coloration rouge, la conductance de la solution augmente et ceci jusqu'au moment où le rapport moléculaire SO_3/KBr atteint la valeur 2. Les conductances sont, là encore, stables dans le temps. Nous avons vérifié qu'une solution saturée de KSO_3Br dans SO_2 à — 25° avait une conductance très voisine de celle correspondant au minimum de notre courbe. L'écart, qui ne dépasse jamais 20 %, peut être attribué à l'hydrolyse.

Par ailleurs, en ajoutant des quantités de brome comparables à celles qui peuvent se former conformément à la réaction (V), on fait augmenter la conductance dans des conditions très voisines de notre expérience.

On peut donc penser que la deuxième étape de notre réaction revient à une libération de brome.

Une rupture de pente marque l'addition de 2 SO_3 pour 1 KBr. Au-delà, la conductivité diminue à nouveau, mais les valeurs lues mettent très longtemps à se stabiliser, signe d'une réaction lente. Prélevé à la deuxième



cassure, le résidu solide est du trisulfate de potassium, qui disparaît au fur et à mesure que l'on ajoute la solution d'anhydride sulfurique (3ᵉ branche).

Si la première branche de la courbe, à pente négative, est facile à interpréter par une élimination progressive des ions Br^- et K^+ de la solution pour former du bromosulfate de potassium peu soluble, l'interprétation de la deuxième branche s'avère plus délicate.

Puisque la conductance de la solution saturée de KSO_3Br est environ 100 fois supérieure à celle de SO_2 pur à la même température, il est clair qu'il y a des ions en solution. On peut donc penser que



(I) $$KSO_3Br \rightleftharpoons K^+ + SO_3Br^-.$$

D'autre part, à la deuxième cassure le solide obtenu est du trisulfate de potassium pur $K_2S_3O_{10}$. Il y a donc condensation et fixation d'un O^{2-} pour 3 S^{6+}.

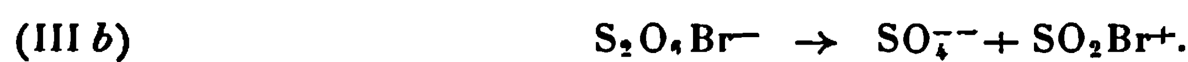
Or on sait que


(II) $SO_3Cl^- + SO_3 \rightarrow S_2O_6Cl^- \rightarrow SO_4^{--} + SO_2Cl^+$ (²).

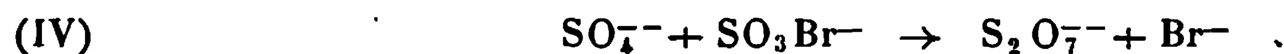
On peut penser que le doublet de la liaison S—O⁻ est plus transféré vers l'oxygène dans SO_3Br^- que dans SO_3Cl^-, c'est dire que SO_3, acide de Lewis, accaparera encore davantage le doublet de l'oxygène, soit


(III *a*) $SO_3 + SO_3Br^- \rightarrow \underline{S_2O_6Br^-}$

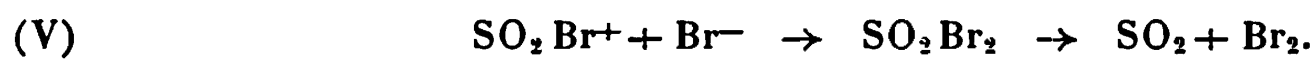
à tel point que cet état intermédiaire sera instable et conduira plus facilement à un transfert total de O^{2-} suivant :


(III *b*) $\underline{S_2O_6Br^-} \rightarrow SO_4^{--} + SO_2Br^+$.

Toujours par analogie avec SO_3Cl^- [2] on a certainement


(IV) $SO_4^{--} + SO_3Br^- \rightarrow S_2O_7^{--} + Br^-$.

avec


(V) $SO_2Br^+ + Br^- \rightarrow \underline{SO_2Br_2} \rightarrow SO_2 + Br_2$.

Mais comme on se trouve à basse température en présence de SO_3 en excès, la condensation se poursuit suivant la réaction générale


(VI) $S_nO_{3n+1}^{--} + SO_3 \rightarrow S_{n+1}O_{3(n+1)+1}^{--}$

s'arrêtant provisoirement au trisulfate en raison de son insolubilité. Le bromure de sulfuryle étant pour le moins très instable, sinon inexistant, on obtient à la place les deux constituants, de sorte que la somme des réactions évoquées ci-dessus peut s'écrire :


(VII) $2SO_3 + 2SO_3Br^- \rightarrow (SO_2 + Br_2) + S_3O_{10}^{2-}$.

En présence d'un excès de SO_3 la condensation continue de sorte qu'en fin d'essai, on peut recueillir après évaporation de SO_2 un mélange de polysulfates supérieurs solubles. Les essais faits pour caractériser SO_2Br_2 par voie chimique ont pour le moment, tous échoué.

Rappelons que Fioretti et Croatto [3] effectuant la même réaction à 50° sans solvant n'isolent que le trisulfate sans mettre en évidence, et il ne pouvait en être autrement en raison de la température, ni le bromosulfate, ni les polysulfates.

(*) Séance du 8 juillet 1968.
(¹) S. Noël, M. Wartel et J. Heubel, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 446.
(²) J. Heubel et M. Wartel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(³) Fioretti et Croatto, *Gazz. Acad. Itai.*, 70, 1940, p. 850-854.

(*Faculté des Sciences de Lille, Laboratoire de Chimie minérale,*
B. P. n° 36, *Lille-Gare, Nord.*)

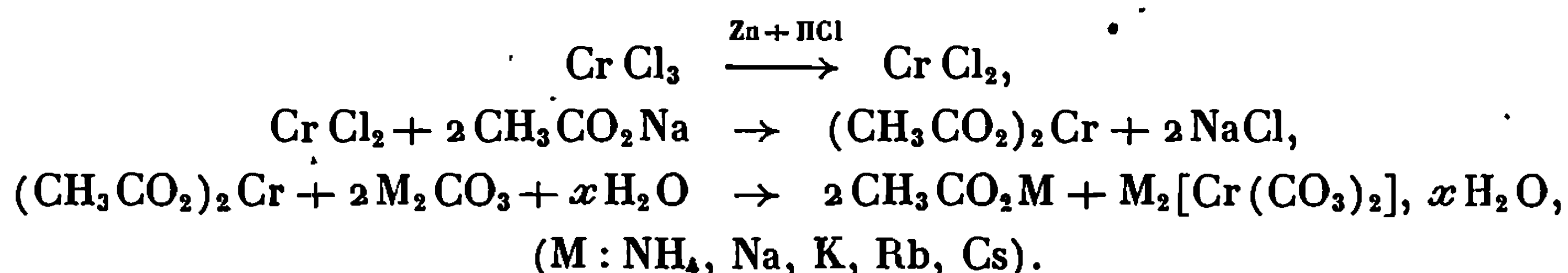
CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de quelques complexes carbonato de chrome II et d'alcalins.* Note (*) de M. **Jean Amiel** et Mme **Hélène Suquet**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation des complexes carbonato de chrome-II et d'alcalins $M_2[Cr(CO_3)_2]$, xH_2O (M : NH_4, Na, K, Rb, Cs). Identification par analyses chimiques et radiocristallographiques des composés les plus stables, c'est-à-dire des sels de sodium et potassium.

Baugé [1], en 1896, a préparé une série de carbonates doubles de chrome II et d'alcalins. Joguin [2], en 1960, a essayé de parfaire leur préparation et amorcé une étude magnétique. Reprenant ce travail, nous avons amélioré cette préparation et étendu la série aux sels de rubidium et césium. Puis nous avons démontré grâce à une étude infrarouge, qui fera l'objet d'une prochaine Note, que ces composés étaient des complexes carbonato et non des carbonates doubles.

Pour éliminer l'action oxydante de l'air, nous opérons dans une boîte à gants sous gaz carbonique; nous le faisons barboter dans un flacon rempli de chlorure chromeux qui présente l'avantage d'absorber l'oxygène très rapidement et complètement, de changer de couleur au cours de l'absorption et de pouvoir être régénéré. Toutes les solutions employées sont préparées à partir d'eau bouillie, froide et saturée de gaz carbonique.

a. Principe. — Nous avons utilisé la suite des réactions suivantes :



$$CrCl_3 \xrightarrow{Zn + HCl} CrCl_2,$$
$$CrCl_2 + 2\,CH_3CO_2Na \rightarrow (CH_3CO_2)_2Cr + 2\,NaCl,$$
$$(CH_3CO_2)_2Cr + 2\,M_2CO_3 + xH_2O \rightarrow 2\,CH_3CO_2M + M_2[Cr(CO_3)_2],\ xH_2O,$$
$$(M : NH_4, Na, K, Rb, Cs).$$

b. Mode opératoire. — La préparation de l'acétate chromeux est celle qui figure dans *Inorganic Syntheses* [3]. Le précipité rouge d'acétate chromeux est abondamment lavé (une dizaine de fois) avec de petites quantités d'eau bouillie, froide, et saturée de gaz carbonique jusqu'à ce qu'il ne renferme plus d'ion chlore. On ajoute au précipité essoré d'acétate chromeux un excès de solution de carbonate alcalin M_2CO_3 (M : NH_4, Na, K, Rb, Cs). La durée de la précipitation dépend, pour chaque alcalin, de la concentration de la solution utilisée. Le complexe carbonato de chrome II et d'alcalin est lavé avec une solution diluée de carbonate alcalin, puis avec de petites quantités d'eau saturée de gaz carbonique. Il est séché à l'alcool absolu et placé dans un dessiccateur relié à une

trompe à vide durant 24 h au minimum. Seules les premières préparations ont été séchées en plaçant le dessiccateur dans une étuve à 50°C.

Les produits ainsi préparés se conservent parfaitement, même les plus oxydables, dans des ampoules scellées sous vide ou sous gaz carbonique.

La suite de notre étude ne concernera que les composés les plus stables, c'est-à-dire les sels de sodium et de potasium.

c. Résultats :

Complexe carbonato de chrome II et de potassium.

	Référence des produits.				
	1.	2.	3.	4.	5.
Cr %	19,1	18,6	18,2	18,4	19,2
K %	28,5	27,3	26,9	27,2	26,6
C %	8,7	8,6	8,4	8,6	8,8
$\frac{Cr}{C}$ (valeur théorique : 2,16)	2,19	2,16	2,16	2,14	2,18

Complexe carbonato de chrome II et de sodium.

	Référence des produits.				
	1.	2.	3.	4.	5.
Cr %	19,8	22,3	20,60	21,4	21,7
Na %	23,1	20,9	23,04	20,2	20,6
C %	9,1	10,2	9,7	10,1	10,1
$\frac{Cr}{C}$ (valeur théorique : 2,16)	2,18	2,18	2,12	2,12	2,15

La dispersion apparente des résultats d'une préparation à l'autre correspond à un degré d'hydratation différent. En effet, le rapport Cr/C qui ne tient pas compte de la présence de l'eau, donne la valeur théoriquement attendue.

Dans le but d'identifier les produits, nous avons utilisé sur nos composés pulvérulents plusieurs techniques mettant en jeu la diffraction X.

Les différentes préparations de complexe carbonato de chrome II et de potassium ont conduit à toute une série de composés plus ou moins hydratés, mais dont le spectre X est identique (tableau).

En revanche, l'examen des clichés obtenus avec les différentes préparations de complexes carbonato de chrome II et de sodium nous a amenés à distinguer deux types de diagrammes (tableau).

Le premier type est celui que nous rencontrons lorsque les produits ont été séchés sous vide à la température ambiante. Le deuxième type de diagramme est obtenu lorsque les composés ont été séchés sous vide à 50°C, ou lorsqu'ils ont été soumis à un chauffage isotherme à 90-100°C en

Distances réticulaires des complexes carbonato de chrome II *et d'alcalins.*

$K_2[Cr(CO_3)_2]$, xH_2O.			$Na_2[Cr(CO_3)_2]$, xH_2O. Type I.		$Na_2[Cr(CO_3)_2]$, xH_2O. Type II.	
I.	d(Å).		I.	d(Å).	I.	d(Å).
FF	7,75		FFF	6,97	FFF	6,97
FFF	6,56		FFF	5,96	FFF	5,96
FF	5,46		f	4,90	f	4,90
FFF	5,00		FF	4,44	FF	4,44
fff	4,64		ff	4,13 }	f	4,13
fff	4,18		ff	4,03 }		
f	4,16		ff	3,87	ff	3,87
ff	3,85		f	3,80	f	3,80
fff	3,70 }		F	3,48	F	3,48
f	3,67 }		F	3,29	F	3,29
F	3,62				ff	3,21
F	3,51		f	3,15	f	3,15
f	3,40		F	2,98	F	2,98 }
F	3,27				F	2,96 }
F	3,21 }		fff	2,84	fff	2,84
f	3,11 }		F	2,78	F	2,78
f	3,10		fff	2,73	fff	2,73
ff	2,99				ff	2,70
F	2,97		FF	2,63	F	2,63
f	2,95				f	2,61
F	2,86 }				f	2,59
f	2,85 }		f	2,56	f	2,56
F	2,83 }				F	2,53
fff	2,82		FF	2,49	FF	2,49
F	2,79		f	2,46	ff	2,46
f	2,76		fff	2,39		
F	2,73				f	2,35
FF	2,65		F	2,32	F	2,32
ff	2,62		f	2,24	f	2,24
fff	2,61				f	2,18
ff	2,55		f	2,16	f	2,16
ff	2,53		f	2,14	f	2,14
f	2,49		f	2,11	f	2,11
F	2,47		f	2,06 }	f	2,06 }
ff	2,39 }	floues	f	2,05 }	f	2,05 }
f	2,37 }		f	2,02	f	2,02
fff	2,29 }		f	1,94	f	1,94
F	2,28 }		F	1,90	F	1,90
			ff	1,87	ff	1,87
fff	2,21		f	1,84	f	1,84
F	2,19		F	1,74	F	1,74
F	2,17 }		f	1,66	f	1,66
ff	2,12 }	floues	ff	1,63	ff	1,63
ff	2,11 }		....	....	....	....
ff	2,08 }					
ffff	2,05					
fff	2,03?					
f	1,98					
F	1,95					
....	....					

atmosphère neutre ou oxydante. D'autres méthodes d'analyses nous ont permis de préciser que ce dernier type de cliché correspond à un complexe carbonato de chrome II et de sodium hémi-hydraté.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) G. BAUGÉ, *Comptes rendus*, 122, 1896, p. 474; 125, 1897, p. 1177 et 126, 1898, p. 1566; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3e série, 19, 1898, p. 1552; *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 19, 1900, p. 158.

(2) J. JOGUIN, *Diplôme d'Études supérieures*, février 1960, Paris.

(3) *Inorganic Syntheses*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 6, 1960, p. 144.

(*Laboratoire de Chimie des Solides,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

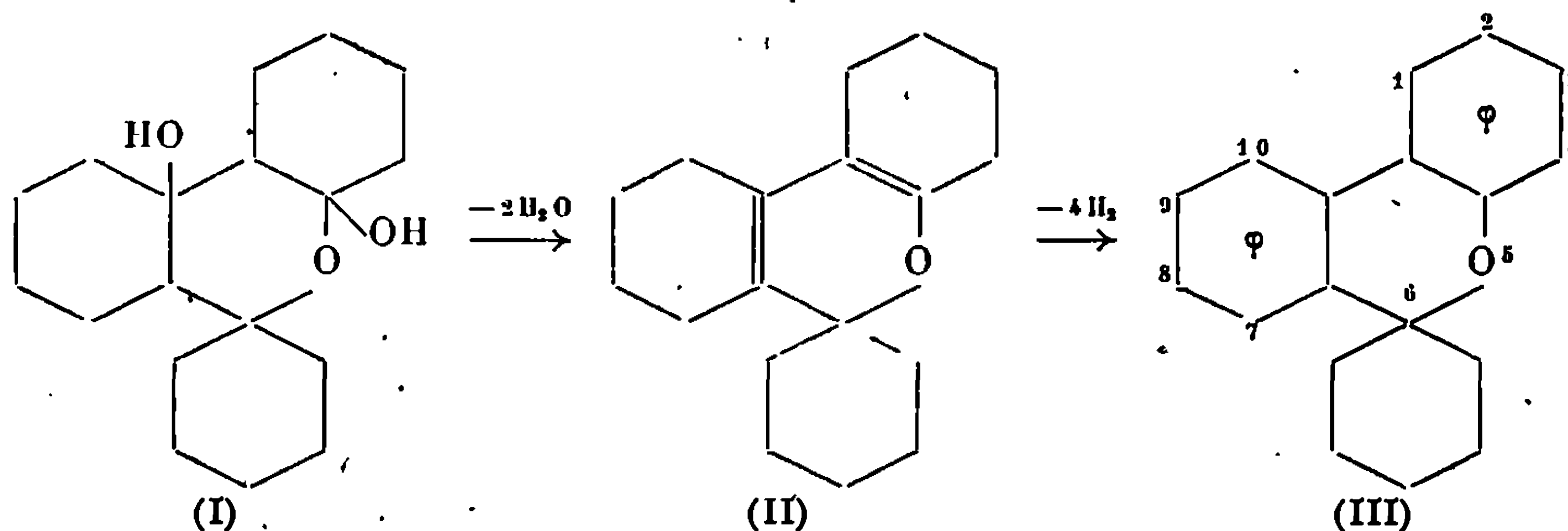
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse par deux voies d'un spirodibenzopyranne.*
Note (*) de MM. **Jacques Chenault, Patrick Rollin** et **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spirocyclohexane-6-dibenzo-(*b*, *d*)-pyranne est synthétisé par deux voies différentes : d'une part, à partir d'un produit d'autocondensation de la cyclohexanone; d'autre part, par l'intermédiaire de dérivés nouveaux du diphényle. L'identité des produits obtenus dans les deux cas confirme la structure qui avait été proposée pour le produit d'autocondensation.

La cyclohexanone, traitée par le sodium dans les conditions définies précédemment ([1]), subit une autocondensation qui mène à un trimère, $C_{18}H_{30}O$, auquel a été attribuée la structure (I) ([2]). Par déshydratation de (I), on obtient un composé insaturé (II), que l'on soumet à une déshydrogénation exhaustive selon deux modes différents :

— par le sélénium, à 320°C; on isole plusieurs dérivés du triphénylène;

— par le soufre, à 220°C; on obtient le composé (III).



Nous avons obtenu ce même composé à partir de nouveaux dérivés dissymétriques du diphényle de la manière suivante :

— une réaction du type Gomberg-Hey aboutit au 2-bromo-2'-méthoxy-diphényle (IV), dont la préparation n'avait pu jusqu'alors être réalisée ([3]);

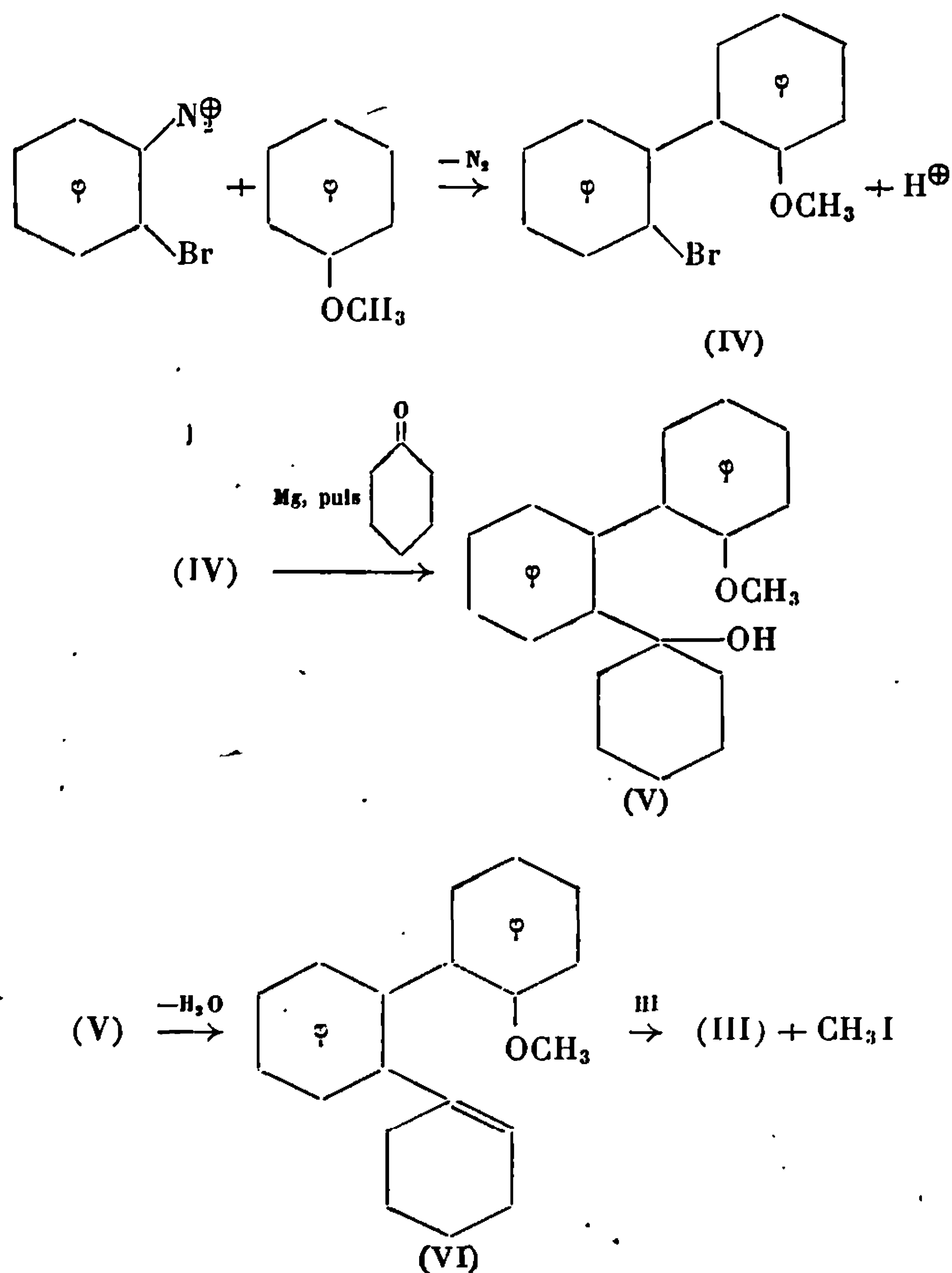
— le magnésien de ce dérivé bromé s'additionne sur la cyclohexanone pour donner le 2-(1-hydroxycyclohexyl)-2'-méthoxy-diphényle (V);

— par déshydratation, cet alcool conduit au 2-(cyclohexen-1-yl)-2'-méthoxy-diphényle (VI);

— la déméthylation de (VI) provoque la cyclisation pour donner (III).

Ces résultats confirment la structure de (I), structure qui n'avait été avancée que sur la base de considérations spectrales.

Partie expérimentale. — La préparation du 6-spirocyclohexane-4 *a*.10 *a*-dihydroxy-perhydrodibenzo-(*b*, *d*)-pyranne (I) et sa déshydratation en 6-spirocyclohexane-1.2.3.4.7.8.9.10-octahydrodibenzo-(*b*, *d*)-pyranne (II) ont été précisées antérieurement.



DÉSHYDROGÉNATION DE (II). — 1° *Par le sélénium.* — On chauffe pendant 20 h à 320°C un mélange de 30 g de (II) et 37 g de sélénium granulé. On traite par du benzène, filtre, et distille une huile rougeâtre, $É_2$ 170-190°C. Par chromatographie sur alumine neutre, on sépare successivement :

— du perhydrotriphénylène (traces), F 124°C;
— du dodécahydrotriphénylène, F 236°C;
— du 1.2.3.4-tétrahydrotriphénylène, F 122°C;
— du triphénylène, F 198°C.

2° *Par le soufre.* — On traite de même à 220°C un mélange de 30 g de (II) et 15 g de soufre en fleur. L'huile jaune obtenue après distillation ($É_1$ 130-132°C) prend en masse cristalline. Après chromatographie, on obtient (III), F 87°C (méthanol).

Analyse : $C_{18}H_{18}O$, calculé %, C 86,36; H 7,25; trouvé %, C 86,30; H 7,20.

Spectre infrarouge (dispersion dans le nujol) : Bandes principales à 725, 745 et 760 cm^{-1} (substitutions ortho sur les noyaux aromatiques).

Spectre R. M. N. : Pic de 10 protons centré à $1,7.10^{-6}$ (groupes CH_2) et pics centrés à 7,35 et $7,75.10^{-6}$ correspondant à 8 protons (CH aromatiques).

2-BROMO-2'-MÉTHOXY-DIPHÉNYLE (IV). — On prépare le bromure d'ortho-bromophényl-diazonium à partir de 200 g d'orthobromaniline. A la suspension obtenue, on ajoute 2,5 l d'anisole et l'on refroidit à 0°C. Tout en maintenant une vigoureuse agitation, on ajoute goutte à goutte 650 ml d'une solution 3 M d'acétate de sodium. On laisse ensuite revenir à température ambiante en agitant pendant 48 h. Après décantation et distillation de l'anisole en excès, le résidu est redissous dans l'éther et lavé à l'eau. Par distillation, on obtient une huile orangée partiellement cristallisée, $É_{0,1}$ 101°C. Après chromatographie sur alumine, on isole 42 g de (IV), F 58°C (pentane).

Analyse : $C_{13}H_{11}BrO$, calculé %, C 59,34; H 4,21; Br 30,38; trouvé %, C 59,41; H 4,30; Br 30,31.

Spectre infrarouge (nujol) : Bandes principales à 1250 et 1025 cm^{-1} (vibrations C—O—C) et 755 cm^{-1} (substitutions ortho sur les noyaux aromatiques).

2-(1-HYDROXYCYCLOHEXYL)-2'-MÉTHOXY-DIPHÉNYLE (V). — On prépare le magnésien de (IV) dans le THF à partir de 0,13 mole de (IV) et 4 g de magnésium. On ajoute ensuite une solution de 13 ml de cyclohexanone dans 25 ml de THF. On porte à reflux 2 h; après traitement habituel (hydrolyse et extraction), on isole (V), $É_{0,08}$ 130°C.

Spectre infrarouge : Bandes OH à 3 450 et 3 560 cm^{-1}.

DÉSHYDRATATION DE (V). — On traite 20 g de (V) par 40 ml d'acide orthophosphorique (85 %) à reflux pendant 2 h. Après extraction à l'éther et distillation, on isole (VI), $É_{0,06}$ 116-118°C.

Spectre infrarouge : Bande faible à 2 995 cm^{-1} (hydrogène oléfinique).

DÉMÉTHYLATION DE (VI). — On traite 11,5 g de (VI) par 10 ml d'acide iodhydrique à 57 % à reflux pendant 1 h. Après traitement habituel (adjonction d'eau et extraction), on obtient (III).

(*) Séance du 15 juillet 1968.

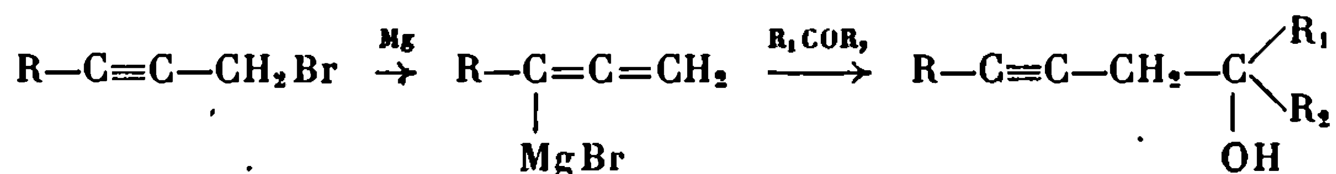
(1) P. ROLLIN et R. SETTON, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1080.
(2) G. A. RAZUVAEV et coll., *Tr. po Khim. Tekhnol.*, 4, 1961, p. 611.
(3) L. MASCARELLI et M. PIRONA, *Gaz. Chim. Italiana*, 68, 1938, p. 117.

(*Laboratoire de Chimie IV de la Faculté des Sciences, Orléans-La Source, Loiret.*)

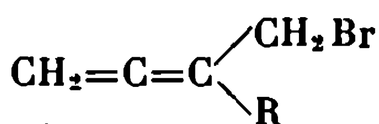
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et réactions de divers organométalliques alléniques.* Note (*) de MM. Élie Michel et Clément Troyanowsky, présentée par M. Georges Champetier.

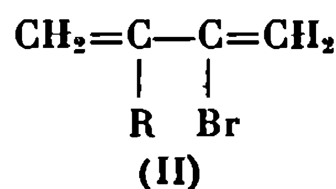
Par réaction sur l'acétaldéhyde, les dérivés organoaluminique, magnésien et zincique du bromométhyl-3 pentadiène-1.2 donnent tantôt un alcool allénique, tantôt un mélange d'alcools allénique et diénique conjugué. Ces résultats remettent en question certaines hypothèses admises sur la structure et le comportement des organométalliques de cette série.

Les bromures de type propargylique donnent, comme l'ont montré Prévost et coll. [(1), (2)], des organomagnésiens qui possèdent une structure allénique. Par réaction sur un composé carbonylé, ces organomagnésiens subissent un retournement de structure et donnent naissance à des alcools acétyléniques :



On peut penser que les bromures α-alléniques (I) forment, par analogie, des magnésiens diéniques conjugués, qui devraient réagir en conduisant à des alcools β-alléniques. Les bromures diéniques conjugués (II) devraient donner naissance au même magnésien et aux mêmes produits de réaction :

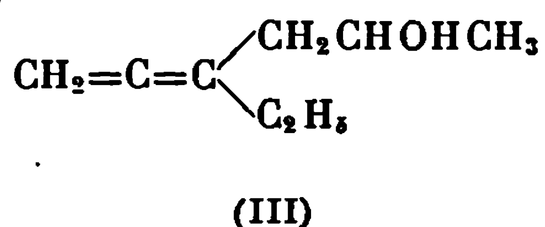


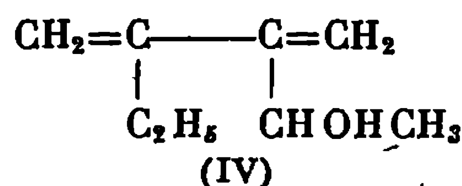


Un certain nombre de résultats décrits par Traynard (3) et Pasternak [(4), (5)] semblent confirmer cette hypothèse. Mais nous avons constaté, en prenant pour exemple le bromométhyl-3 pentadiène-1.2 (I) et le bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3 (II) isomère, que l'organomagnésien correspondant ne conduit pas aux mêmes résultats que l'organoaluminique ou l'organozincique. De plus, on constate également une influence du solvant de réaction et de l'agent de solvatation de l'organométallique.

Nous avons déjà signalé la formation de l'organomagnésien de (I) (6). Celle de l'organomagnésien de (II) a été décrite antérieurement par Traynard (3) et Pasternak [(4), (5)]. Ces magnésiens se forment en solution dans l'éther quand on part du bromure (I), en solution dans le THF quand on part du bromure (II) ($R = C_2H_5$). Dans ce dernier solvant, le bromure (I) forme uniquement le carbure de duplication déjà mentionné par Traynard (3). Les organoaluminique et zincique sont obtenus à partir du bromure (I), dans le THF. Dans tous les cas, il est nécessaire d'amorcer la réaction par une trace de chlorure mercurique ou de dibromo-1.2 éthane.

Par action de l'acétaldéhyde sur les solutions d'organoaluminique ou d'organozincique, on obtient un alcool unique qui est l'alcool allénique (III) :





Il n'en va pas de même avec l'organomagnésien correspondant. Préparé dans l'éther à partir de (I), il fournit un mélange des alcools allénique (III) et diénique conjugué (IV) dans les proportions 60/40. Préparé dans le THF à partir de (II), il fournit le même mélange, mais dans les proportions 90/10. Enfin, préparé dans l'éther à partir de (I), puis additionné d'une certaine quantité de THF, ce qui revient à solvater le magnésien par le THF et à garder l'éther comme solvant de réaction, il conduit encore au même mélange, mais cette fois dans les proportions 80/20.

Par hydrolyse, tous les organométalliques donnent un mélange de deux carbures, dans des proportions différentes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Organomagnésien de* (I). — Préparé en solution environ 0,5 molaire dans l'éther; on amorce par une trace de chlorure mercurique ou de dibromoéthane, et, l'introduction terminée, maintient 45 mn au reflux. Pour la réaction avec l'acétaldéhyde, on refroidit à — 10°C, et introduit l'acétaldéhyde refroidi en maintenant une température inférieure à — 5°C.

— *Organomagnésien de* (II). — Préparé en solution environ 0,5 molaire dans le THF, amorcé par une trace de chlorure mercurique. Mêmes conditions que ci-dessus pour la condensation.

— *Autres organométalliques de* (I). — Préparés en solution environ 0,5 molaire dans le THF. Mêmes conditions que ci-dessus pour l'amorçage et la condensation.

Le zinc et l'aluminium, en grenaille fine ou tournures, sont d'abord décapés par de l'acide chlorhydrique au 1/3, puis rapidement lavés (plusieurs fois à l'eau, enfin à l'acétone) et séchés, peu avant l'emploi.

— *Identification et dosage des alcools* (III) *et* (IV). — Décrits en détail dans une publication antérieure ([6]). Le spectre infrarouge (bandes à 1950 et 850 cm^{-1}) établit la structure allénique dans le cas des réactions aluminique et zincique; l'absence de bandes de diène conjugué et la chromatographie gazeuse confirment que le produit est alors unique.

Éthyl-3 hexadiène-1.2 ol-5 (III), $É_{25}$ 77-78°C; $n_D^{25,0}$ 1,467₉; d_4^{25} 0,879.

Dans le cas des mélanges, la bande de diène conjugué à 1580-1585 cm^{-1} ne permet pas d'affirmer que l'on est en présence de l'alcool (IV), ou au contraire de son isomère formé par prototropie. L'étude par R. M. N. de l'adduct entre l'alcool diénique conjugué et la phényl-4 triazoline-1.2.4 dione-3.5 établit qu'il s'agit bien de l'alcool (IV), donc d'un produit primaire de la réaction ([6]).

Les alcools sont dosés par chromatographie gazeuse sur colonne de succinate de diéthylène glycol. L'intégration des spectres de R. M. N. de leurs mélanges recoupe ces résultats.

On voit donc que les organomagnésiens des bromures de cette série fournissent des mélanges d'alcools, qui sont très difficiles à fractionner. En revanche, les organozincique et aluminique fournissent exclusivement l'alcool β-allénique, avec un rendement satisfaisant dans le cas de l'alu-

minique. Dans le cas du zincique, le bromure de zinc formé en cours de réaction isomérise progressivement le bromure (I) en (II) et le rendement est médiocre.

En ce qui concerne l'interprétation des résultats, la formation du seul alcool allénique lors des réactions aluminique et zincique est en accord avec l'hypothèse d'un organométallique diénique conjugué et d'un retournement de structure lors de la réaction avec l'acétaldéhyde, ce qui aboutit à retrouver la structure allénique du bromure de départ. Mais l'obtention, lors de la réaction magnésienne, d'un mélange des alcools (III) et (IV), et les variations dans les proportions du mélange, montrent que cette hypothèse ne peut rendre compte de l'ensemble des faits. Ceux-ci indiquent bien que les résultats dépendent de la nature du métal utilisé, de celle du solvant de réaction et aussi de celle de l'agent de solvatation.

Il est possible de supposer que tous les organométalliques ont une structure diénique conjuguée, et ne subiraient qu'un retournement partiel de structure lors de certaines réactions (hydrolyse dans tous les cas, action de l'acétaldéhyde dans celui du magnésien). Mais il est également possible que le magnésien évolue lentement. Cette évolution pourrait aboutir à un équilibre entre une forme allénique et une forme diénique conjuguée, ou encore être irréversible, s'il s'agit d'une transposition de type thermique, analogue à celle que nous avons signalée à plusieurs reprises pour les bromures alléniques [(7), (8)].

L'étude, actuellement en cours, de la structure et de l'évolution de ces organométalliques, n'a pas encore permis de conclure avec certitude. Mais il est certain que les résultats auxquels on aboutit dépendent à la fois de la structure du dérivé halogéné, de la nature du métal, de celles du solvant et du solvatant. Il est, en outre, probable que la polarité du réactif antagoniste peut, aussi bien que celle du solvant, influer sur la nature ou les proportions des produits finaux.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) C. Prévost, M. Gaudemar, L. Miginiac, F. Bardone-Gaudemar et M. Andrac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 679.

(2) M. Andrac, F. Bardone-Gaudemar, M. Gaudemar, B. Gross, L. Miginiac, P. Miginiac et C. Prévost, *Les dérivés organo-métalliques* (*Colloque international du C. N. R. S.*, n° 120, Paris, septembre 1962, p. 43-52).

(3) J. C. Traynard, *Thèse*, Marseille, 1961.

(4) Y. Pasternak, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 750.

(5) Y. Pasternak, *Thèse*, Marseille, 1964.

(6) S. Combrisson, E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 326.

(7) N. Lumbroso-Bader, E. Michel et C. Troyanowsky, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.

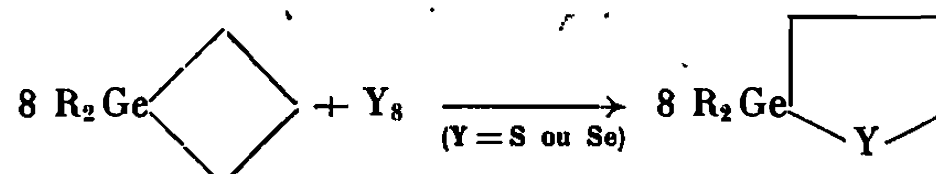
(8) E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048 et 260, 1965, p. 1434.

(*École Supérieure de Physique et Chimie,*
Laboratoire de Chimie physique,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle réaction d'expansion de cycle : action de l'anhydride sulfureux sur les germacyclobutanes.* Note (*) de MM. **Jacques Dubac** et **Pierre Mazerolles**, présentée par M. Henri Normant.

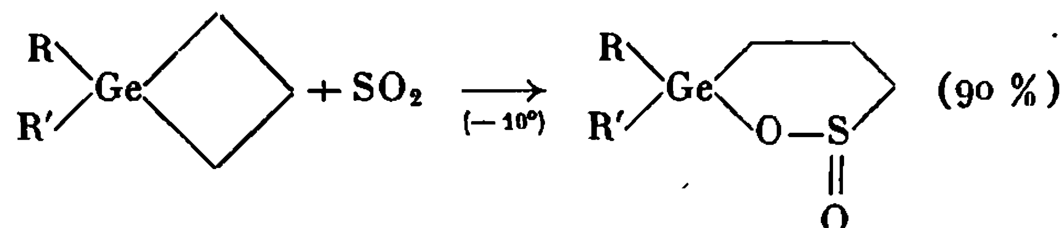
L'anhydride sulfureux donne avec les dialcoylgermacyclobutanes une réaction d'expansion de cycle conduisant aux dialcoylgerma-6-oxo-2-oxathianes-1.2. Ces nouveaux composés organogermaniques, identifiés par spectroscopie, subissent l'hydrolyse caractéristique des sulfinates métalliques aboutissant aux acides sulfiniques germaniés. Les dialcoylsilacyclobutanes, qui ne donnent dans les mêmes conditions expérimentales aucune réaction avec l'anhydride sulfureux, sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis du soufre et du sélénium moléculaires que les dialcoylgermacyclobutanes.

Nous avons précédemment obtenu [1] des réactions d'expansion du cycle germacyclobutanique par insertion de soufre et de sélénium dans une liaison Ge-C intracyclique :



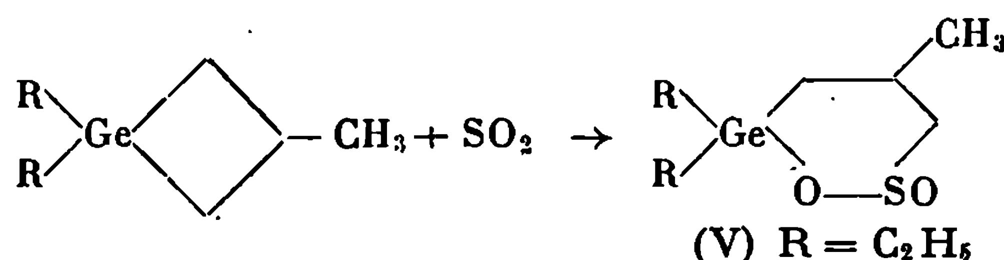
La rupture des liaisons métal-carbone par l'anhydride sulfureux a été réalisée notamment dans le cas des composés organo-magnésiens [2], -aluminiques [[3], [4]], -manganiques [5] et, plus récemment, des organo-plombiques [6], -zinciques et mercuriques [7]. Les produits d'addition ainsi obtenus peuvent être, soit des sulfones [[5], [7]], soit des sulfinates métalliques [[2], [4], [6], [7]] suivant la nature du métal et la stabilité des composés d'insertion.

Nous avons envisagé ici la réaction de rupture de la liaison Ge-C par l'anhydride sulfureux. Les dialcoylgermacyclobutanes conduisent, à basse température, à une réaction d'expansion de cycle par insertion d'une molécule d'anhydride sulfureux entre les atomes de germanium et de carbone :



(I) $R = R' = C_2H_5$; (II) $R = R' = n\text{-}C_4H_9$; (III) $R = C_2H_5$, $R' = n\text{-}C_4H_9$;
(IV) $R = n\text{-}C_4H_9$, $R' = n\text{-}C_8H_{17}$.

Dans les mêmes conditions expérimentales les dialcoyl-1.1 méthyl-3 germacyclobutanes donnent un peu moins facilement cette réaction :



(V) $R = C_2H_5$

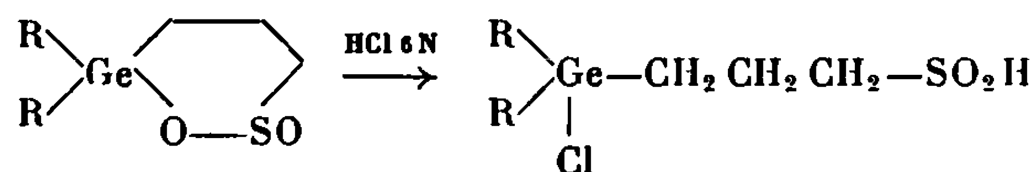
Celle-ci s'arrête toujours au stade de monoinsertion, les autres liaisons Ge—C étant respectées malgré un grand excès d'anhydride sulfureux. Les liaisons Ge—C (alcoyle) apparaissent ainsi moins réactives que les autres liaisons métal-carbone (alcoyle) [([3]) à ([7])].

A l'inverse des sulfinates de plomb ([6]), qui se décomposent vers 120°, les oxathianes germaniés, par ailleurs peu hygroscopiques, sont d'une grande stabilité thermique (aucune trace de décomposition jusqu'à 200°).

Leurs spectres de masse montrent un pic moléculaire et des fragments (M—R, M—SO_2) en accord avec les formules proposées.

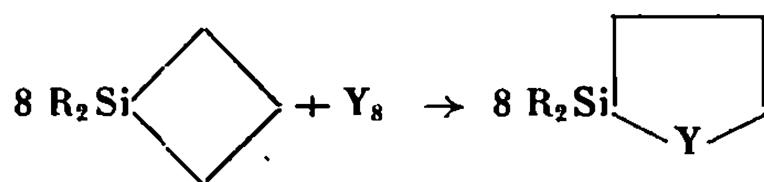
La bande d'absorption infrarouge la plus intense dans tous les spectres étudiés [(I) à (V)] est à 1110 cm^{-1}, quels que soient les substituants sur le cycle. Elle caractérise le vibrateur S=O des esters sulfiniques ([8]). On note l'absence de la bande d'absorption des sulfones vers 1300 cm^{-1}.

Comme tous les autres sulfinates métalliques, les oxathianes germaniés subissent l'hydrolyse à température ordinaire :



Les acides sulfiniques obtenus, huiles visqueuses à faible stabilité thermique, sont caractérisés par leurs spectres infrarouges (abaissement à 1080 cm^{-1} de la fréquence S=O par rapport aux sulfinates) et de R. M. N. (caractérisation d'un proton acide à $\delta = 10.10^{-6}$, de deux protons CH_2—S à $\delta = 2{,}8.10^{-6}$, et de deux protons CH_2—C—S à $\delta = 1{,}9.10^{-6}$).

Réactivité comparée des sila- et germacyclobutanes. — Le diéthyl (VI) et le dibutylsilacyclobutane (VII) sont préparés par action de l'organomagnésien correspondant sur le dichlorosilacyclobutane récemment décrit ([9]). Nous avons observé que ces dialcoylsilacyclobutanes conduisent beaucoup plus difficilement qu'en série germaniée ([1]) à une réaction d'expansion par le soufre et le sélénium moléculaires :

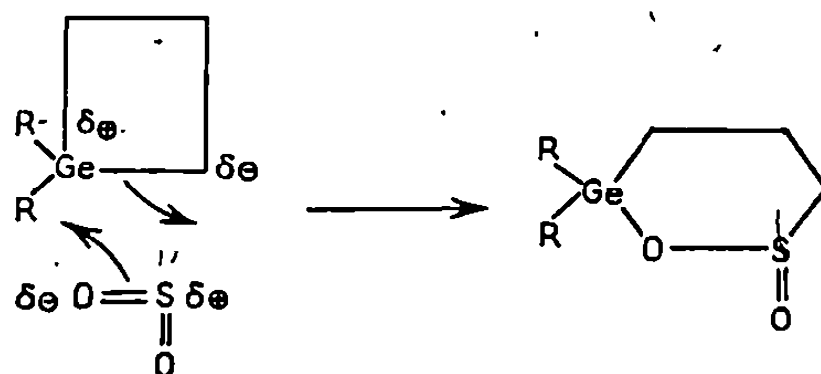


R = C_2H_5, Y = S (VIII); R = n-C_4H_9, Y = S (IX); R = n-C_4H_9, Y = Se (X).
Y = S, Rdt 30 % à 270°; Y = Se, Rdt 7 % à 300°.

Cette différence est encore plus marquée avec l'anhydride sulfureux : les dialcoylsilacyclobutanes ne donnent aucune réaction dans les mêmes conditions expérimentales.

Ces résultats peuvent s'expliquer par l'évolution du caractère métallique des éléments du groupe IV B, comme Schumann et Schmidt ([10]) l'ont proposé lors de l'action du soufre sur les dérivés aliphatiques. En outre, l'insertion de l'anhydride sulfureux, qui se ferait par un transfert élec-

tronique à quatre centres ([6]), est favorisée par le caractère métallique du germanium et par la polarisabilité des liaisons Ge—C dans les germacyclobutanes :



Le tableau suivant rassemble les principales constantes physiques des composés organométalliques préparés ([11]).

	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.		É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.
(I)......	103/0,5	1,3505	1,5111	(VI)......	72/60	0,8134	1,4486
(II).....	111/0,03	1,1990	1,4980	(VII).....	68/0,3	0,8024	1,4563
(III)....	115/0,1	1,2664	1,5050	(VIII)....	80/10	0,9551	1,4940
(IV).....	165/0,1	1,1184	1,4902	(IX)......	78/0,06	0,9041	1,4936
(V)......	104/0,2	1,2799	1,5026	(X)......	85/0,04	1,0556	1,4993

(*) Séance du 1er juillet 1968.

([1]) P. MAZEROLLES, J. DUBAC et M. LESBRE, *J. Organometal. Chem.*, 12, 1968, p. 143.
([2]) BORSCHE et LANGE, *Ber. Deutsch. Chem.*, 38, 1905, p. 2766.
([3]) E. B. BAKER et H. H. SISLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5193.
([4]) K. ZIEGLER, F. KRUPP, K. WEYER et W. LARBIG, *Ann.*, 629, 1960, p. 251.
([5]) F. A. HARTMAN et A. WOJCICKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 844.
([6]) R. GELIUS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 349, 1967, p. 22.
([7]) N. A. D. CAREY et H. C. CLARK, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 649.
([8]) L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, J. Wiley, New York, 1958.
([9]) J. LAANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1144.
([10]) H. SCHUMANN et M. SCHMIDT, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 4, 1965, p. 1007.
([11]) Les résultats d'analyse (C, H, S) sont en très bon accord avec les formules indiquées.

(Laboratoire des Organométalliques, E. R. A. des Organogermanes, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)

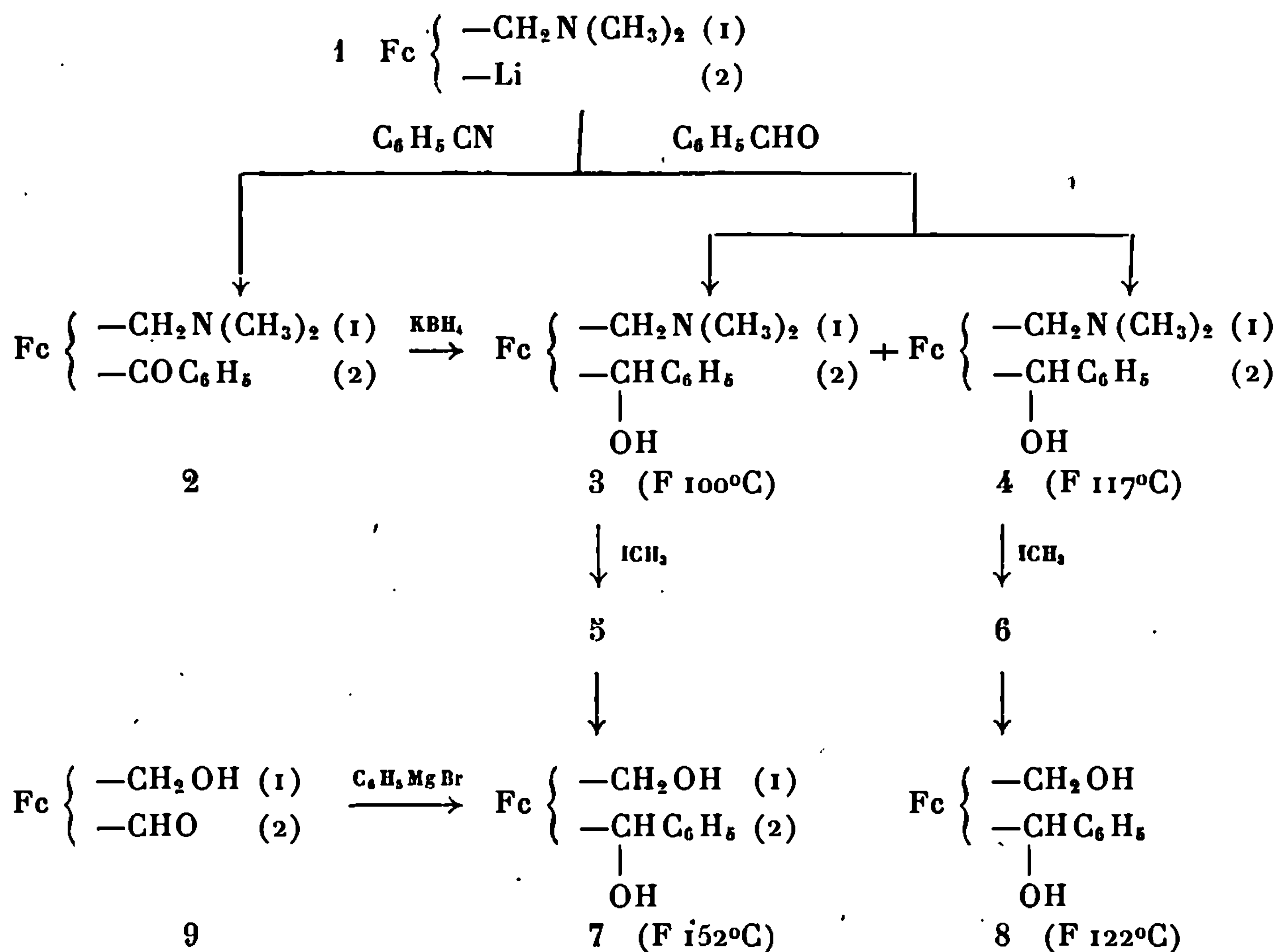
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et problèmes d'induction asymétrique dans la série des dérivés disubstitués 1.2 du ferrocène.* Note (*) de MM. **Claude Moise** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

Préparation de divers couples de diastéréoisomères du type Fc $\left\{\begin{matrix}-CH_2A\\-CHXY\end{matrix}\right.$ au départ de Fc $\left\{\begin{matrix}-CH_2N(CH_3)_2\ (1)\\-Li\ (2)\end{matrix}\right.$. Structure de ces composés. Étude de la réaction de condensation du malonate d'éthyle sur les alcools Fc C(R)R'(OH).

Si l'on oppose le dérivé lithien 1 (racémique) ([1]) au benzaldéhyde, on obtient les deux alcools diastéréoisomères (racémiques) : diméthylaminométhyl-1 α-hydroxybenzyl-2 ferrocènes ($C_{20}H_{23}NOFe$) 3, F 100°C, et 4, F 117°C. La stéréospécificité de la réaction est peu marquée dans ce cas et l'on observe par ailleurs une rapide oxydation de l'alcool 4 au cours de la séparation chromatographique.

La stéréospécificité apparaît nettement plus marquée dans la transformation 2 → 3 + 4 :

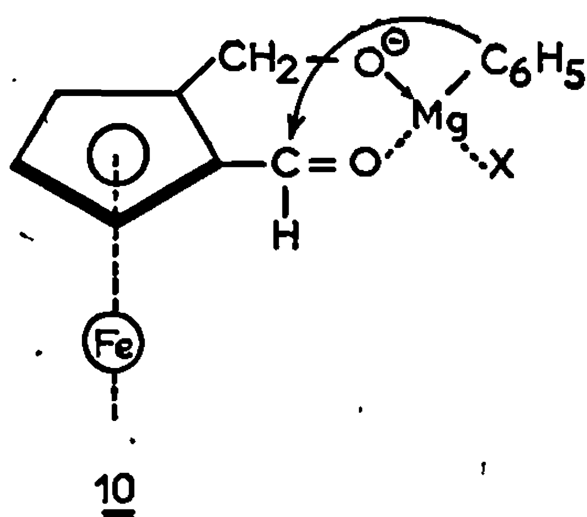
Le diméthylaminométhyl-1 benzoyl-2 ferrocène 2 ([1]) est obtenu par action du nitrile benzoïque sur le dérivé lithien. La réduction de la cétone 2 par KBH_4 donne alors un excès de l'isomère 4.

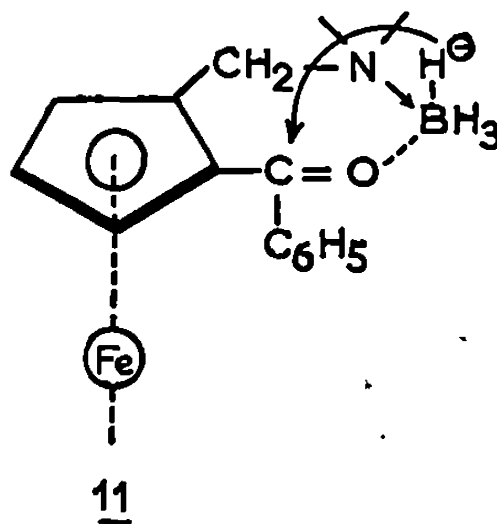


Les configurations relatives des deux éléments d'asymétrie apparaissant dans chacun des isomères 3 et 4 (asymétrie métallocénique et asymétrie tétraédrique) peuvent être suggérées sur des bases raisonnables en identifiant le produit de filiation 7, dérivé de 3, à l'alcool obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur l'aldéhyde 9.

La transformation 3 → 7 et la transformation parallèle 4 → 8 sont immédiates. Par quaternisation des alcools 3 et 4, on obtient d'abord les deux iodures quaternaires 5, $F_{déc}$ 220°, et 6, $F_{déc}$ 210°, ($C_{21}H_{26}NOFeI$). Une hydrolyse alcaline conduit ensuite aux deux glycols diastéréoisomères : hydroxyméthyl-1 α-hydroxybenzyl-2 ferrocènes ($C_{18}H_{18}O_2Fe$) 7, F 152°C et 8, F 122°C. L'isomère F 152°C est accessible par synthèse magnésienne au départ de l'hydroxylméthyl-1 formyl-2 ferrocène 9 ([2]). Au cours de cette synthèse, l'addition du magnésium apparaît nettement stéréospécifique et nous n'avons pu isoler qu'un seul glycol.

La stéréospécificité observée dans ce dernier cas traduit vraisemblablement l'existence d'un complexe de transition privilégié 10 ([3]) qui impose la stéréochimie du composé final. Dans cette hypothèse, les configurations relatives des composés 7 et 8 sont définies. On doit noter que ces configurations sont en accord avec celles obtenues dans l'hypothèse vraisemblable d'un complexe privilégié du type 11 dans la transformation 2 → 3 + 4.

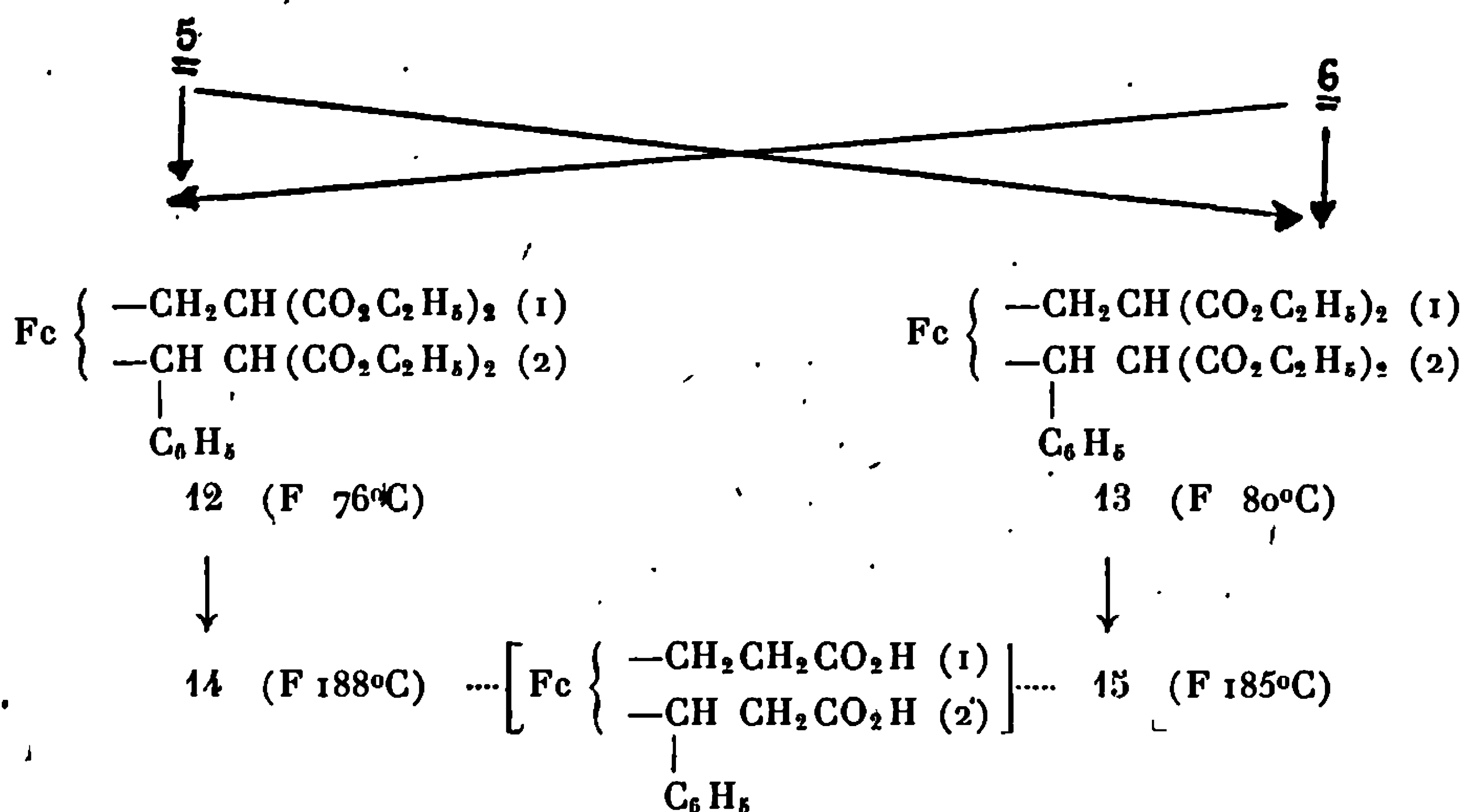




On observe également une stéréospécificité marquée dans la condensation des deux iodures quaternaires 5 et 6 sur le malonate d'éthyle. Dans cette réaction, le nouveau motif d'asymétrie apparaît après substitution de la fonction alcool par le reste malonyle. Nous avons déjà signalé cette réaction singulière pour l'alcool $FcCH_2OH$ ([4]). Elle s'étend ici à la fonction alcool des dérivés 5 et 6. Le tableau suivant résume les transformations réalisées.

Le dérivé 5 conduit aux deux esters diastéréoisomères 12 (minoritaire) et 13 (majoritaire) : [di-(éthoxycarbonyl)-2 éthyl]-1 [phényl-1 di-(éthoxycarbonyl)-2 éthyl]-2 ferrocènes : ($C_{32}H_{38}O_8Fe$) F 76 et 80°C.

Le dérivé 6 donne inversement un excès de l'ester 12 et des quantités plus faibles de 13. Après hydrolyse et décarboxylation, on isole les deux



acides 14 et 15 : (carboxy-2 éthyl)-1 (phényl-1 carboxy-2 éthyl)-2 ferrocènes ($C_{22}H_{22}O_4Fe$), F 188 et 185°C.

Nous avons, d'autre part, étendu la condensation malonique aux alcools du type $FcC(R)R'$ (avec OH sur le carbone). Le rendement final en acides $FcC(R)R'CH_2CO_2H$ dépend de la nature de R et R'. La réaction est facile pour R = H et R' = H, CH_3 ou C_6H_5; elle devient plus difficile pour R = R' = CH_3 et apparaît impossible pour R = CH_3 et R' = C_6H_5.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) D. W. SLOCUM, B. W. ROCKETT et C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1241.

(2) J. TIROUFLET et C. MOISE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1890.

(3) D. J. CRAM et K. R. KOPECKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2748.

(4) C. MOISE et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 457.

(*Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de méthylène et d'alcoylidènecyclobutanones conjuguées.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand**, **Robert Maurin** et **Jean-Louis Gras**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition du diméthylcétène sur les dialcoyl-1.1 propadiènes conduit à un mélange de méthylène et d'alcoylidènecyclobutanones conjuguées.

Des synthèses de dérivés du méthylène et du diméthylènecyclobutane impliquant des réactions de cycloaddition ou de dimérisation de diènes-1.2 ont été récemment développées [(1) à (7)]. Pourtant l'addition des cétènes

TABLEAU I.

Composés de type A.

	1	A_1	A_2	A_3
É (°C/mm Hg)	75/0,2	41,5/8	–	–
n_D^t	1,5123 (24°C)	1,454 (22°C)	–	–
d_4^t	0,982 (24°C)	0,889 (22°C)	–	–
F (°C), DNPH	148	186	153	–
Spectre infrarouge (cm^{-1}).				
ν(C=O)	1 754 (FF)	1 757 (FF)	1 750 (FF)	1 754 (FF)
ν(C=C)	1 667 (F)	1 658 (m)	1 653 (m)	1 653 (m)
ν(=CH)	3 020 (ff)	3 077 (f)	3 077 (f)	3 086 (f)
γ(=CH_2)	–	930 (FF)	925 (FF)	925 (F)
Spectre ultraviolet (solvant = hexane).				
λ_{max} (mμ) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	234 (ε = 11194)	224 (ε = 8144)	–	225 (ε = 7100)
λ (mμ) ($n \rightarrow \pi^*$)	360 (ε = 51)	366 (ε = 45,2)	–	365 (ε = 43,2)
Spectre de R. M. N. (δ.10^{-6}).				
a	6,3 sext.	5,56 (*)	5,57 (*)	5,68 (*)
b (*)	–	4,96	4,95	5,18
c	2,12 à 2,7 (mas.)	–	1,58 quart.	1,608 (mas.)
d	2,12 à 2,7 (mas.)	–	0,97 trip.	–
e (*)	1,03 et 1,18	1,08 et 1,21	1,12	1,1
f	1,5 (mas.)	–	1,18 (*)	–
	J_{ad} = 8 Hz; J_{ac} = 2,5 Hz		J_{cd} = 8 Hz	

(*) Singulets.

TABLEAU II.

Composés de type B.

	B_1	B_2	B'_2	B_3
É (°C/mm Hg)	52/8	–	–	54/0,25
n_D^t	1,4695 (24°C)	–	1,473 (22°C)	1,5055 (24°C)
d_4^t	0,895 (24°C)	–	0,892 (22°C)	0,9628 (24°C)
F (°C), DNPH	201	153	152	161

Spectre infrarouge (cm⁻¹).

	B_1	B_2	B'_2	B_3
ν(CO)	1742 (FF)	1740 (FF)	1739 (FF)	1745 (FF)
ν(C=C)	1669 (F)	1667 (F)	1665 (F)	1666 (F)

Spectre ultraviolet (solvant = hexane).

	B_1	B_2	B'_2	B_3
λ_{max} (mμ) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	247 (ε = 14 067)	248,5 (ε = 14 784)	248,5 (ε = 14 770)	252,5 (ε = 14 734)
λ (mμ) ($n \rightarrow \pi^*$)	355 (ε = 64,4)	356,5 (ε = 71)	357 (ε = 68)	357,5 (ε = 69)

Spectre de R. M. N. (δ.10⁻⁶).

	B_1	B_2	B'_2	B_3
a	2,26 (sext.)	2,27 (mult.)	2,29 (mult.)	2,27 (mult.)
b	2,06 (trip.)	2,5 (quad.)	2,07 (quad.)	2,58 (mas.)
c	1,73 (trip.)	1,7 (trip.)	2,03 (trip.)	2,05 (mas.)
d (*)	1,15	1,15	1,15	1,15
e	–	1,025 (trip.)	1,06 (trip.)	1,53 (mas.)
	J_{ab} = 2 Hz	J_{ac} = 1 Hz	J_{ac} = 2 Hz	
	J_{ac} = 1,5 »	J_{be} = 8 »	J_{be} = 8 »	

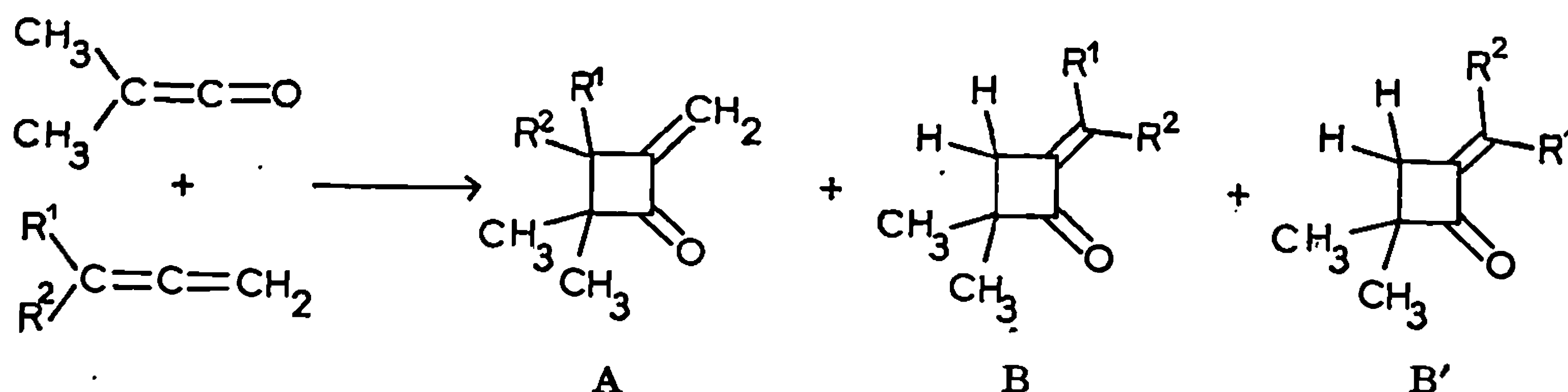
(*) Singulets.

sur les allènes, réaction qui pourrait constituer une voie d'accès rapide aux méthylènecyclobutanones, n'a été que peu étudiée [(8), (9)].

Nous apportons ici quelques résultats concernant l'addition du diméthylcétène à divers carbures alléniques. Le cyclononadiène-1.2 hydrocarbure allénique bisubstitué symétrique dans lequel les deux liaisons π sont équivalentes conduit à une cétone conjuguée unique 1 (Rdt 76 %) comme le laissaient prévoir les résultats obtenus par Hasek dans le cas du tétraméthylallène (8).

Par contre, les dialcoyl-1.1 propadiènes $\genfrac{}{}{0pt}{}{R^1}{R^2}\!\!>\!C{=}C{=}CH_2$ donnent, comme l'indique le schéma ci-dessous, un mélange de méthylènecyclobutanones conjuguées (composés de type A) et d'alcoylidènecyclobutanones

conjuguées (composés de type B et B′), ces dernières constituant le produit prépondérant.



Les constantes physiques des produits de la réaction qui ont été isolés, soit par distillation, soit par C. P. P. V. sont réunies dans les tableaux I et II.

Hydrocarbures.	Produits.	Rdt (%).
$R^1 = R^2 = CH_3$	$A_1 + B_1$	68
$R^1 = CH_3$; $R^2 = C_2H_5$	$A_2 + B_2 + B'_2$	60
$R^1R^2C = \langle \rangle C$	$A_3 + B_3$	70

En conclusion, l'addition des cétènes aux dialcoyl-1,1 propadiènes constitue une méthode de synthèse des alcoylidènecyclobutanones qui peut venir en complément d'autres méthodes déjà utilisées [(8) à (15)]; elle offre également une voie d'accès aux méthylènecyclobutanones conjuguées tétrasubstituées, composés qui ne paraissent pas décrits à l'heure actuelle.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

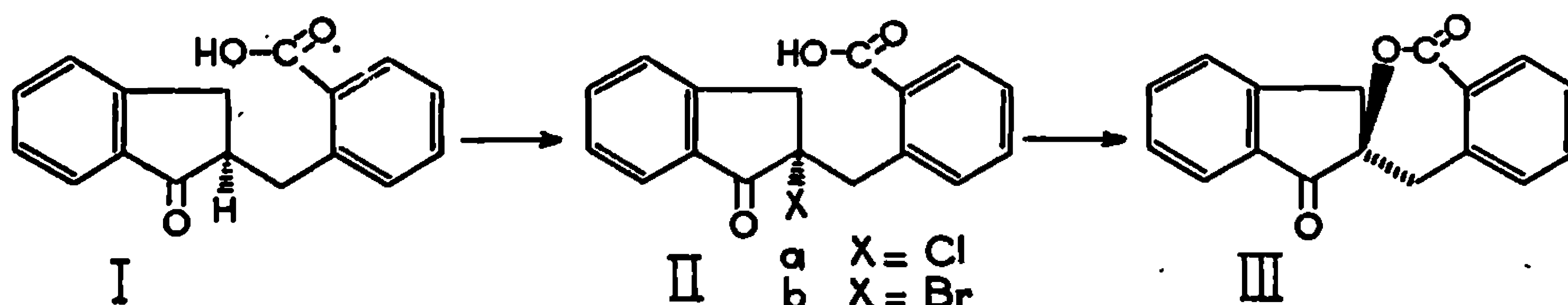
(1) S. V. Lebedev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 43, 1911, p. 820.
(2) T. Nagase, *Chem. Abst.*, 57, p. 13648 *c*.
(3) K. Griesbaum, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 1966, p. 933.
(4) L. Skatteбøl et S. Solomon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4506.
(5) T. Jacobs et W. L. Petty, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1360.
(6) A. Roedig et H. Niedenbruck, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 673.
(7) M. Bertrand, H. Reggio et G. Leandri, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 827.
(8) J. C. Martin, P. G. Gott, W. V. Goodlett et R. H. Hasek, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4175.
(9) P. G. Gott, *Chem. Abst.*, 64, 1966, p. 6523 *f*.
(10) S. V. Lebedev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 45, 1913, p. 1357.
(11) E. R. Buchman, M. J. Schlatter et A. O. Reims, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2702.
(12) J. M. Conia et J. P. Sandré, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 752.
(13) J. M. Conia et J. P. Sandré, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 745.
(14) M. J. Demjanov et N. Dojarenko, *Chem. Ber.*, 55, 1922, p. 2737.
(15) J. K. Crandall et D. R. Paulson, *J. Org. Chem.*, 1968, p. 991.

(*Laboratoire de Synthèse,
Structure et Réactivité des systèmes contraints
de la Faculté des Sciences de Marseille, associé au C. N. R. S.,
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rétention d'activité optique lors de l'halogénation de cétones optiquement actives (III) : Stéréochimie de la réaction.* Note (*) de Mme **Marie-Jacqueline Luche-Ronteix** et Mlle **Andrée Marquet**, présentée par M. Henri Normant.

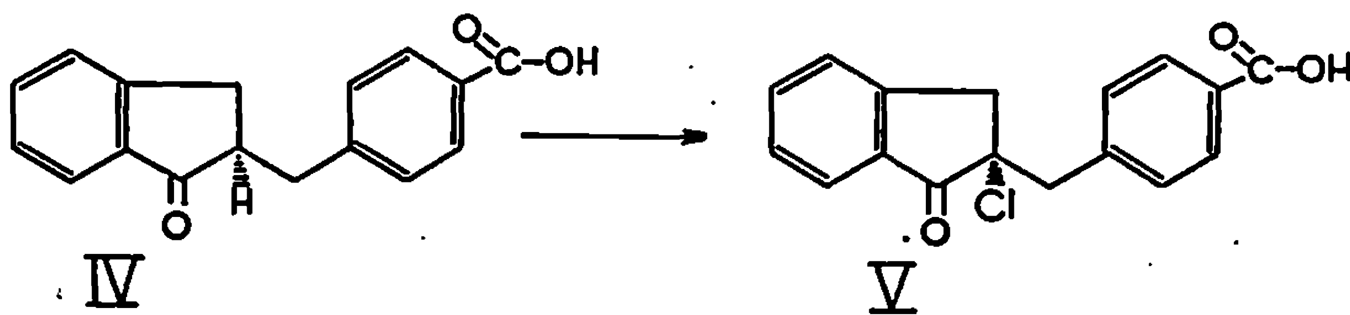
L'halogénation des *o*- et *p*-carboxybenzyl-2 indanones-1 optiquement actives se fait avec rétention partielle de configuration.

L'halogénation de la (+)-*o*-carboxybenzyl-2 indanone-1 (I) par le chlore ou le brome dans le chloroforme conduit à la cétone halogénée optiquement active (+) (II *a*) ou (+) (II *b*) ([1]).



Ces deux cétones (+) (II *a*) et (+) (II *b*) conduisent à l'énantiomère (—) de la spirolactone (III), ce qui prouve que la chloration et la bromation s'effectuent avec la même stéréochimie.

La chloration de la (+)-*p*-carboxybenzyl-2 indanone-1 (IV) conduit également à la cétone chlorée optiquement active (+) (V) ([1]).

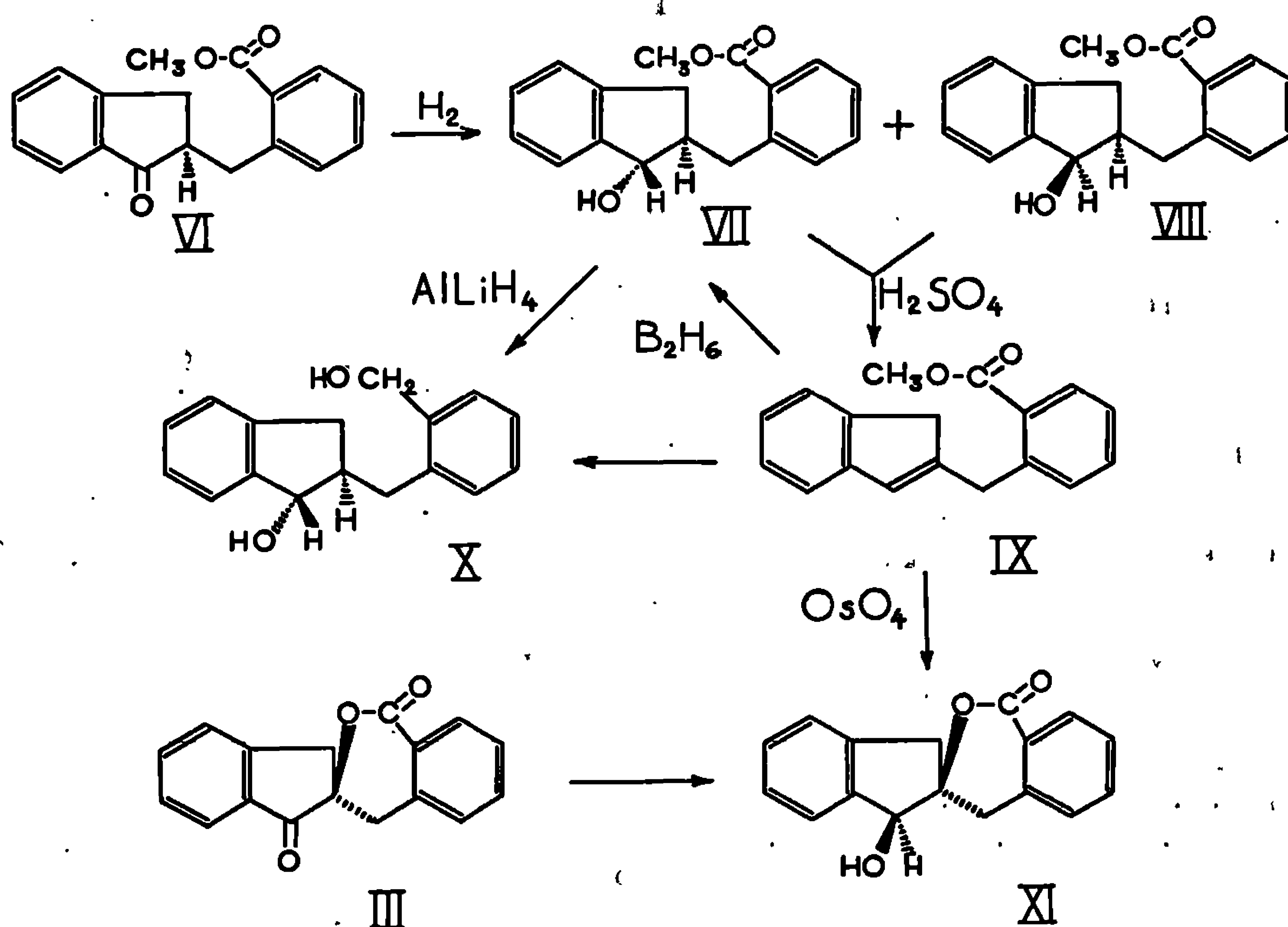


Par cristallisation dans l'acide acétique, les deux cétones chlorées ont été obtenues avec un pouvoir rotatoire maximal constant : (II *a*) $[\alpha] + 149°$ ($c = 1,1$), F 177-179°; (V) $[\alpha] + 67°$ ($c = 0,25$, CH_3COOH), F 198-199°.

L'hydrogénolyse de ces cétones chlorées de pureté optique maximale, (+) (II *a*) et (+) (V), en présence de palladium à 5 % sur carbonate de calcium, dans l'acétate d'éthyle, conduit respectivement aux cétones (+) (I) et (+) (IV) dont la pureté optique est, dans les deux cas, de 10 % environ. Le cours stérique de ces réactions est donc vraisemblablement le même dans les deux séries et se traduit par une rétention de configuration

pour l'ensemble des deux opérations, chloration et hydrogénolyse. Les quelques exemples connus d'hydrogénolyse de dérivés carbonylés α-halogénés indiquent qu'elle se fait avec rétention de configuration en présence de palladium ([2]). Si tel est le cas dans les séries ci-dessus, ceci implique que l'halogénation se fait également avec rétention de configuration. Cependant, la stéréochimie des réactions d'hydrogénolyse est trop incertaine ([3]) pour que l'on puisse conclure sur la base de ce seul argument. C'est pourquoi nous avons cherché à étayer ce résultat par une autre voie.

L'hydrogénation de l'ester méthylique (+) (VI), dérivé d'un échantillon de (+) (I) d'une pureté optique de 85 %, conduit au mélange des deux alcools (—) (VII) [α] — 4°,5 ($c = 1,3$), F 76-80° et (+) (VIII) [α]+ 23°,8 ($c = 0,8$), liquide, qui ont été séparés par chromatographie sur silice.



La déshydratation, par l'acide sulfurique, d'un mélange de (VII) et (VIII) racémiques fournit le dérivé éthylénique (IX), F 57-58°. L'hydroboration de (IX) conduit à un mélange de (VII), F 64-66° et du diol correspondant (X), F 139-140°, également obtenu par réduction de (VII) par l'hydrure de lithium et d'aluminium. Ceci prouve que l'alcool (VII) a la configuration *trans*.

Par ailleurs, la lactone (—) (III) optiquement pure, F 176-178°, [α] — 73°,8 ($c = 0,8$, benzène), réduite par le borohydrure de sodium, fournit un mélange de deux alcools, dont un seul a été isolé à l'état pur : (+) (XI) [α] + 20°,6 ($c = 0,6$, méthylglycol), F 241-242°.

L'action du tétroxyde d'osmium sur le dérivé éthylénique (IX) qui devait fournir le diol *cis*, conduit en fait directement à l'hydroxylactone (XI), F 210-212°, ce qui permet donc de lui attribuer la structure indiquée ([4]).

Ces trois alcools optiquement actifs ont été soumis à la méthode de détermination des configurations d'Horeau ([5]). Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	Signe de l'acide α-phénylbutyrique libéré.	Rendement optique (%).
(—) (VII)	—	2
(+) (VIII)	+	18
(+) (XI)	+	29

Si l'on applique la règle empirique définie par Horeau ([5a]) et si l'on admet que, parmi les substituants du carbone 1, c'est le noyau aromatique le plus « encombrant » ([5b]), les configurations absolues du carbone 1 dans ces trois alcools sont respectivement (S), (R) et (S), ce qui implique que la configuration du carbone 2 soit (S) dans (—) (VII) et (+) (VIII), donc dans (+) (I) et (S) dans (+) (XI) et (—) (III). La transformation de ces cétones halogénées (II *a*) et (II *b*), en lactone se fait très vraisemblablement par une réaction SN_2, c'est-à-dire avec inversion de configuration. On en déduit la configuration (R) pour le carbone 2 dans (+) (II *a*) et (+) (II *b*). Ces configurations absolues sont indiquée sur les schémas ([7]).

Donc l'halogénation de (I) se fait bien avec rétention de configuration. Étant donnée l'analogie des résultats de l'hydrogénolyse dans les deux séries, on peut en conclure qu'il en est de même dans le cas de (IV).

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés avec un polarimètre « Perkin-Elmer » (modèle 141) à 578 mμ et 22°, et, sauf indication contraire, dans le chloroforme.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) M. J. Ronteix et A. Marquet, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 5801.

(2) (*a*) E. Ott et K. Krämer, *Ber.*, 68, 1935, p. 1655; (*b*) S. Imaizumi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 77, 1956, p. 1511; cf. *C. A.*, 53, 1959, p. 5179 *g*.

(3) E. I. Klabunovskii, *Russian chemical Reviews*, 35, 1966, p. 546.

(4) L'identification des produits racémiques avec leurs homologues optiquement actifs est faite par comparaison de leur R_f en chromatographie sur couche mince, de leur spectre de R. M. N., et, quand la solubilité le permet, de leur spectre infrarouge en solution.

(5) (*a*) A. Horeau, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 506; (*b*) R. Weidmann et A. Horeau, *Bull Soc.. chim. Fr.*, 1967, p. 117.

(6) J. P. Guette et A. Horeau, Communication privée.

(7) La validité de la méthode d'Horeau dans ces séries a été vérifiée sur le (R)-(—)-indanol-1, le (R)-(—)-diméthyl-2.2 indanol-1 ([6]) et le (S)-(—)-diphényl-1.3 benzyl-2 propanediol-2.3 [α]-67° ($c = 1,7$), préparé à partir du (S)-(+)-mandélate de méthyle.

(*Laboratoire de Chimie organique des hormones, associé au C. N. R. S., Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles xanthones extraites de* Gentiana Kochiana *Perr. et Song.* Note (*) de Mme **Michèle Guyot**, MM. **Jacques Massicot** et **Pierre Rivaille**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydroxy-1 triméthoxy-3.7.8 xanthone (I) sous forme libre, la trihydroxy-1.7.8 méthoxy-3 xanthone (II) (sous forme libre et sous forme de glycoside), la diméthoxy-1.7 dihydroxy-3.8 xanthone (III) (uniquement sous forme de glycoside, avec le primevérose fixé en position 3) ont été isolées de *Gentiana Kochiana* et caractérisées par leurs données spectrales, leurs propriétés chimiques et celles de leurs dérivés.

Dans une Note précédente [1], deux d'entre nous, en collaboration avec V. Plouvier, ont signalé la présence dans les racines et les feuilles de *Gentiana Kochiana* d'une nouvelle xanthone, la dihydroxy-1.7 diméthoxy-3.8 xanthone (gentiacauléine). En épuisant les feuilles au benzène bouillant, nous avons obtenu deux autres xanthones : La première (I) a été séparée de la gentiacauléine par chromatographie sur gel de silice (élution avec un mélange de chloroforme-méthanol 95-5), puis recristallisée dans l'éthanol (F 151°; dérivé acétylé, F 167°).

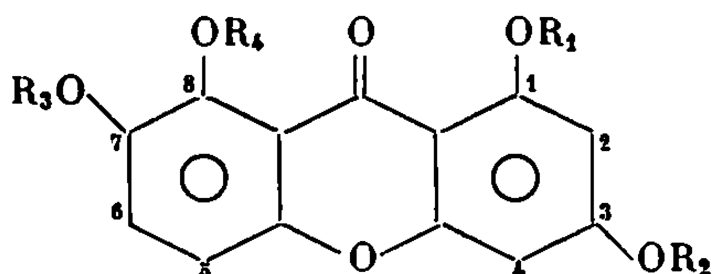
La deuxième xanthone que nous avons nommée gentiakoehianine (II), a été purifiée par cristallisations successives dans le benzène, F 226-227°. L'analyse (C 61,34 et 61,15 %; H 3,98 et 3,97 %) correspond à la formule $C_{14}H_{10}O_6$. Dérivé acétylé : F 186-187°.

L'extrait éthanolique des racines laisse déposer par concentration un glycoside (gentiakoehianoside) qui est recristallisé dans l'eau, F 206-207°. L'hydrolyse par l'acide sulfurique 5 % en présence d'éthanol fournit l'aglycone (II) (gentiakoehianine) et deux sucres, le glucose et le xylose, identifiés par chromatographie. L'addition d'acétone aux solutions mères éthanoliques donne un précipité qui est lavé à l'eau et recristallisé dans l'éthanol (isogentiacauloside) F 162-166°. L'analyse (C 52,97 %; H 5,36 %) correspond à la formule $C_{20}H_{30}O_{15}$. L'hydrolyse par l'acide sulfurique 5 % en présence d'alcool donne le primevérose (et ses produits d'hydrolyse, le glucose et le xylose) ainsi que l'aglycone, l'isogentiacauléine (III), purifiée par recristallisation dans l'éthanol et dans le benzène, F 239°. L'analyse (C 60,46 %; H 4,80 %) correspond à la formule brute $C_{15}H_{12}O_6 + (1/2)\,H_2O$. Dérivé acétylé, F 176°.

Structure des xanthones libres et des aglycones. — Les spectres ultraviolet et infrarouge sont caractéristiques des xanthones et le traitement par le sulfate de méthyle conduit dans les trois cas à la tétraméthoxy-1.3.7.8 xanthone. Les xanthones que nous avons isolées étaient donc des dérivés partiellement méthylés de la tétrahydroxy-1.3.7.8 xanthone et il restait à fixer la position du ou des méthoxyles. Pour cela, nous avons cherché à comparer les spectres de R. M. N. des dérivés méthylés et acétylés et à utiliser les règles établies antérieurement par l'un de nous [2]

Spectres de R. M. N. des xanthones dans $CDCl_3$.
($\delta . 10^{-6}$ par rapport au TMS pris comme référence interne.)

	H-2 et H-4.	H-5 et H-6.	OCH_3.	$OCOCH_3$.	OH.
Hydroxy-1 triméthoxy-3.7.8 xanthone (I)	6,31	7,14	3,89	–	13,30
	6,31	7,35	3,93	–	–
	–	–	4,01	–	–
Acétoxy-1 triméthoxy-3.7.8 xanthone	6,56	7,12	3,90	2,50	–
	6,71	7,29	3,90	–	–
	–	–	3,98	–	–
Triacétoxy-1.7.8 méthoxy-3 xanthone (acétate de gentiakochianine)	6,52	7,20	3,89	2,31	–
	6,74	7,43	–	2,41	–
	–	–	–	2,41	–
Diméthoxy-1.7 diacétoxy-3.8 xanthone (acétate d'isogentiacauléine)	6,51	7,11	3,85	2,31	–
	6,70	7,31	3,90	2,45	–
Tétraméthoxy-1.3.7.8 xanthone	6,32	7,11	3,94	–	–
	6,41	7,27	3,94	–	–
	–	–	3,99	–	–
	–	–	4,08	–	–
Tétracétoxy-1.3.7.8 xanthone	6,80	7,31	–	2,30	–
	7,21	7,50	–	2,30	–
	–	–	–	2,40	–
	–	–	–	2,40	–



(I) $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = R_4 = OCH_3$;
(II) $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = OCH_3$;
(III) $R_1 = R_3 = OCH_3$, $R_2 = R_4 = H$.

concernant les variations de déplacement chimique des protons aromatiques provoquées par le remplacement d'un méthoxyle par un acétoxyle. L'étude de substances connues a montré que, dans le cas des xanthones, ces règles s'appliquent pour le noyau benzénique disubstitué en 1.3 mais moins bien pour le noyau disubstitué en 7.8; cela est dû probablement à un effet d'encombrement stérique, car nous avons déjà observé un phénomène identique pour certaines flavones ([3]). Nous ne ferons donc de comparaisons de déplacement chimique des protons aromatiques que pour le noyau substitué en 1.3.

Hydroxy-1 *triméthoxy*-3.7.8 *xanthone* (I). — Cette substance qui possède trois méthoxyles et un OH chélaté, a pu être identifiée au moyen de ses propriétés physiques à la xanthone que nous avons obtenue antérieurement par monométhylation de la gentiacauléine et dont nous avons déterminé la structure dans une publication antérieure (I).

Trihydroxy-1.7.8 *méthoxy*-3 *xanthone ou gentiakoehianine* (II). — Le spectre du dérivé acétylé montre la présence d'un méthoxyle et de trois acétoxyles dont deux à $2,41.10^{-6}$. Ce déplacement chimique particulièrement élevé indique qu'ils se trouvent au voisinage du CO ([3]), c'est-à-dire en position 1 et 8. Le méthoxyle peut donc être, soit en 3, soit en 7. Or d'après les valeurs données dans le tableau, on constate que les protons en 2.4 ont des déplacements chimiques voisins des mêmes protons de l'acétoxy-1 triméthoxy-3.7.8 xanthone (6,52, 6,74 et 6,56, 6,71). On peut donc fixer la position du méthoxyle en 3. Comme preuve supplémentaire, remarquons que le déplacement chimique de ces mêmes protons est très différent de ceux de la tétracétoxy-1.3.7.8 xanthone, alors qu'il aurait été voisin si le méthoxyle avait été en 7.

Diméthoxy-1.7 *dihydroxy*-3.8 *xanthone ou isogentiacauléine* (III). — Le spectre du dérivé acétylé montre la présence de deux méthoxyles et de deux acétoxyles, dont l'un en α du CO. La comparaison de ce spectre avec ceux de la tétracétoxy-1.3.7.8 et de la tétraméthoxy-1.3.7.8 xanthones indique des positions nettement différentes pour les protons en 2 et 4; par conséquent, les positions en 1 et 3 ne sont occupées ni par deux acétoxyles ni par deux méthoxyles. Puisqu'il y a un acétoxyle en α du CO, les deux seules formules possibles sont la diacétoxy-1.7 diméthoxy-3.8 xanthone et la diméthoxy-1.7 diacétoxy-3.8 xanthone. Or la première formule est celle du dérivé acétylé de la gentiacauléine, dont les propriétés sont différentes de celles de la présente xanthone; par conséquent, dans cette dernière les méthoxyles sont en 1.7, d'où la structure (III).

GLYCOSIDES. — *Gentiakochianoside.* — Ce glycoside de la trihydroxy-1.7.8 méthoxy-3 xanthone donne une coloration verte avec $FeCl_3$. Il a été acétylé et le spectre de R. M. N. indique la présence de deux acétoxyles phénoliques. Le premier est en position 7 et le deuxième en α du CO; le sucre se trouve donc, soit en position 1, soit en position 8. Nous nous proposons de déterminer prochainement l'enchaînement de la molécule de sucre ainsi que sa position exacte sur l'aglycone.

Isogentiacauloside. — Le sucre peut être en position 3 ou en position 8. Le glycoside donne une coloration verte avec $FeCl_3$ et le spectre de R. M. N. du dérivé acétylé indique la présence d'un acétoxyle en α du CO ($2,46.10^{-6}$). On peut donc en déduire que le sucre se trouve en position 3 et que l'isogentiacauloside est le primevéroside-3 diméthoxy-1.7 hydroxy-8 xanthone.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) V. PLOUVIER, J. MASSICOT et P. RIVAILLE, *Comptes rendus*, 264, série D, 1967, p. 1219.

(2) J. MASSICOT, J.-P. MARTHE et S. HEITZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2712.

(3) J. MASSICOT et J.-P. MARTHE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1962.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum associé au C. N. R. S.*, 63, *rue de Buffon, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité nucléophile de la double liaison carbone-carbone* (1). *Additions d'amines au butyne-2 nitrile et au butyne-2 oate d'éthyle.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Chalchat**, **François Théron** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition d'amines primaires ou secondaires au butyne-2 nitrile et au butyne-2 oate d'éthyle conduit à des mélanges de composés β-aminocrotoniques *cis* et *trans*. Les conditions de stabilité des diverses énamines et quelques facteurs qui orientent la réaction vers l'addition *cis* ou *trans* sont précisés.

La stéréochimie de l'addition des amines aux acétyléniques activés par un groupement attracteur en position α par rapport à la triple liaison a fait l'objet de plusieurs Mémoires ou Communications de la part de Stirling (2), Truce (3), Dolfini (4), Winterfeld et Preuss (5) et Huisgen (6). La possibilité d'une *cis* addition semble maintenant parfaitement établie : exclusive dans certaines conditions opératoires, elle se trouve partiellement, voire totalement, supplantée par une *trans* addition en d'autres circonstances.

Des travaux concernant les réactions de substitution nucléophile sur un carbone éthylénique effectués sur des substrats β-halogénocrotoniques $CH_3-CX=CH-Y$ ($X = Cl, Br$; $Y = CN, CO_2Et$) nous ont conduits à examiner l'addition de divers réactifs au butyne-2 nitrile $CH_3-C\equiv C-CN$ 1 et au butyne-2 oate d'éthyle $CH_3-C\equiv C-CO_2Et$ 2. Les résultats concernant l'addition nucléophile de EtOH, PhOH, EtSH et PhSH ont été précédemment rapportés (7). La présente Note traite de l'addition de nucléophiles non chargés (amines primaires et secondaires) au nitrile 1 et à l'ester 2.

1. Addition des amines primaires. — En solution éthanolique (0,05 M) et à 20°C, les amines primaires s'additionnent au butyne-2 oate d'éthyle en donnant des mélanges de β-aminocrotonates d'éthyle *cis* et *trans* dans lesquels l'isomère *trans* est le plus abondant (l'isomère *trans* est celui pour lequel les groupements CH_3 et CO_2Et sont en position *trans*). Par contre, l'addition des mêmes amines primaires au butyne-2 nitrile, dans des conditions opératoires identiques, conduit à des mélanges d'amino-3 butène-2 nitriles *cis* et *trans* dans lesquels le composé *cis* prédomine.

Le tableau I rassemble les résultats obtenus avec la *n*-butylamine, la cyclohexylamine, la propylamine et la benzylamine.

Les pourcentages *cis*/*trans* des mélanges d'énamines obtenus ont été déterminés par C. P. V. et par examen des spectres R. M. N. effectués sur les produits bruts et isolés. L'assignation des configurations *cis* et *trans* est faite en s'appuyant sur le critère suivant souvent utilisé en série crotonique [(7), (8), (9)] : en R. M. N., le signal des protons du groupement méthyle du dérivé *trans* se situe à un champ plus fort que celui de l'isomère *cis*, la différence de glissement chimique étant de l'ordre de 0,3

à 0,4.10^{-6}. D'autre part, les valeurs des déplacements dus à un changement de solvant ($\Delta = \delta_{CCl_4} - \delta_{C_6H_6}$) et correspondants au signal des protons méthyliques et à celui du proton vinylique ont également été utilisés pour l'établissement des configurations.

TABLEAU I.

Amine	(^{a}).	(^{b}).	(^{c}).	(^{d}).
CH_3—C (NHR) = CH—CO_2Et *cis/trans*	12/88	0/100	10/90	0/100
CH_3—C (NHR) = CH—CN *cis/trans*	98/2	100/0	100/0	95/5

(^{a}) *n*-Bu—NH_2; (^{b}) C_6H_{11}—NH_2; (^{c}) Pr—NH_2; (^{d}) Ph—CH_2—NH_2.

2. ADDITION DES AMINES SECONDAIRES. — L'addition de la diéthylamine ou de la pipéridine au butyne-2 nitrile et au butyne-2 oate d'éthyle conduit à des mélanges d'énamines *cis* et *trans* qui contiennent, dans les deux cas, une très forte proportion de dérivé *cis*. Le comportement de l'éthylèneimine est, par contre, différent de celui des deux amines précédentes.

Le tableau II rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU II.

Amine	Et_2NH.	$C_5H_{10}NH$.	$(CH_2)_2NH$.
CH_3—C (NRR') = CH—CO_2Et *cis/trans*	92/8	95/5	60/40
CH_3—C (NRR') = CH—CN *cis/trans*	100/0	100/0	7/93

Les dérivés β-aminocrotoniques pouvant éventuellement s'isomériser l'un dans l'autre, il convenait de vérifier si les résultats mentionnés dans les tableaux I et II correspondaient à des réactions cinétiquement ou thermodynamiquement contrôlées. A cet effet, nous avons effectué un certain nombre de réactions dans le tube porte-échantillon d'un spectrographe de R. M. N. et nous avons suivi leurs évolutions en fonction du temps. Nous avons opéré avec différents rapports substrat/base et dans deux solvants : l'éthanol et le benzène.

Dans le cas de la réaction entre la *n*-butylamine et le butyne-2 oate d'éthyle, en solution éthanolique à 20°C, et pour un rapport molaire substrat/base = 1, le rapport énamine *cis*/énamine *trans* varie au cours du temps depuis la valeur 50/50 jusqu'à la valeur 10/90. Dans les mêmes conditions, la diéthylamine, dès les premiers instants de la réaction, fournit 100 % d'énamine *cis*. Enfin avec l'éthylèneimine, le rapport *cis/trans* reste constamment égal à 60/40 tout au long de la réaction.

Dans les réactions d'addition au butyne-2 nitrile effectuées dans les conditions précédentes, on note également une variation du rapport *cis/trans* au cours du temps, de 50/50 à 98/2 avec le *n*-butylamine et de 6/94 à 100/0 avec la diéthylamine. Par contre, pour l'éthylèneimine, le rapport *cis/trans* reste constant et égal à 5/95.

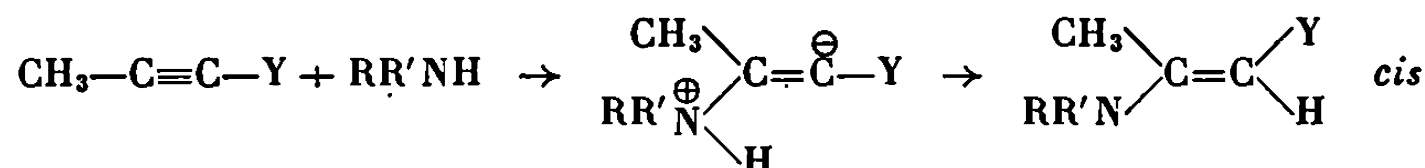
Ces différents résultats montrent que les additions *cis* et *trans* sont compétitives. Cependant, lorsque l'isomérisation *cis* $\rightleftharpoons$ *trans* est possible,

la réaction évolue plus ou moins rapidement vers l'isomère thermodynamiquement le plus stable. Dans le cas de l'éthylèneimine, les énamines *cis* et *trans* ne subissant pas d'isomérisation ultérieure, la réaction est cinétiquement contrôlée.

Lorsqu'on opère dans un solvant aprotique (benzène, D. M. F.), la part de la *cis* addition est augmentée quelle que soit l'amine utilisée. Ainsi, avec le butyne-2 oate d'éthyle et l'éthylèneimine, le rapport *cis/trans* passe de la valeur 60/40 (éthanol) à 86/14 (benzène) et à 94/6 (D. M. F.).

Enfin, si l'on opère avec un défaut de base par rapport au substrat, on favorise généralement l'addition *cis*. Ainsi, pour la réaction de l'éthylèneimine avec le butyne-2 nitrile dans le benzène, le rapport *cis/trans* passe de la valeur 25/75 (substrat/base = 1) à 35/65 (substrat/base = 4).

Tous ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Truce (3) et Huisgen (6) et permettent de généraliser les mécanismes proposés par ces auteurs. En milieu aprotique, lorsqu'on évite un excès de base, l'addition *cis* est plus importante et correspond à un transfert interne de proton :



Dans un solvant protique, la protonation du carbone peut se faire par l'intermédiaire du solvant qui attaquera préférentiellement à l'opposé du groupement $-NHRR'^{+}$. Avec un excès de base, cette dernière pourra jouer un rôle identique au solvant et favoriser ainsi la *trans* addition.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) F. Théron, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(2) C. H. Mc Mullen et C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 1217.
(3) W. E. Truce et D. G. Brady, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3543.
(4) J. E. Dolfini, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1298.
(5) E. Winterfeld et H. Preuss, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 450.
(6) R. Huisgen, B. Giese et H. Huber, *Tetrahedron letters*, 1967, p. 1883.
(7) F. Théron, *Thèse d'État*, Clermont-Ferrand, 1967, p. 21.
(8) R. Vessière et G. Boularand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1706.
(9) A. N. Kurtz, W. E. Billups, R. B. Greenlee, H. F. Hamil et W. T. Pace, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3141.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique IV, Groupe de Recherche sur la Réactivité des systèmes insaturés, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

NOTES DES MEMBRES OU CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de la dismutation de* Mn_2O_3 *en bioxyde de manganèse à haute réactivité électrochimique.* Note (*) de MM. **Henryk Purol, Alfred Nowacki** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude cinétique de la dismutation de Mn_2O_3 en milieu sulfurique à différentes températures, a mis en évidence le caractère autocatalytique de la réaction et l'influence des ions Mn^{2+} sur la vitesse des processus.

Dans un travail précédent (1), la cinétique de la dismutation de Mn_2O_3 en milieu sulfurique a été étudiée par une méthode électrochimique, en suivant la variation de la tension réactionnelle en fonction du temps, comme cela avait été fait (2) dans le cas de la dismutation de Pb_3O_4 en milieu acétique.

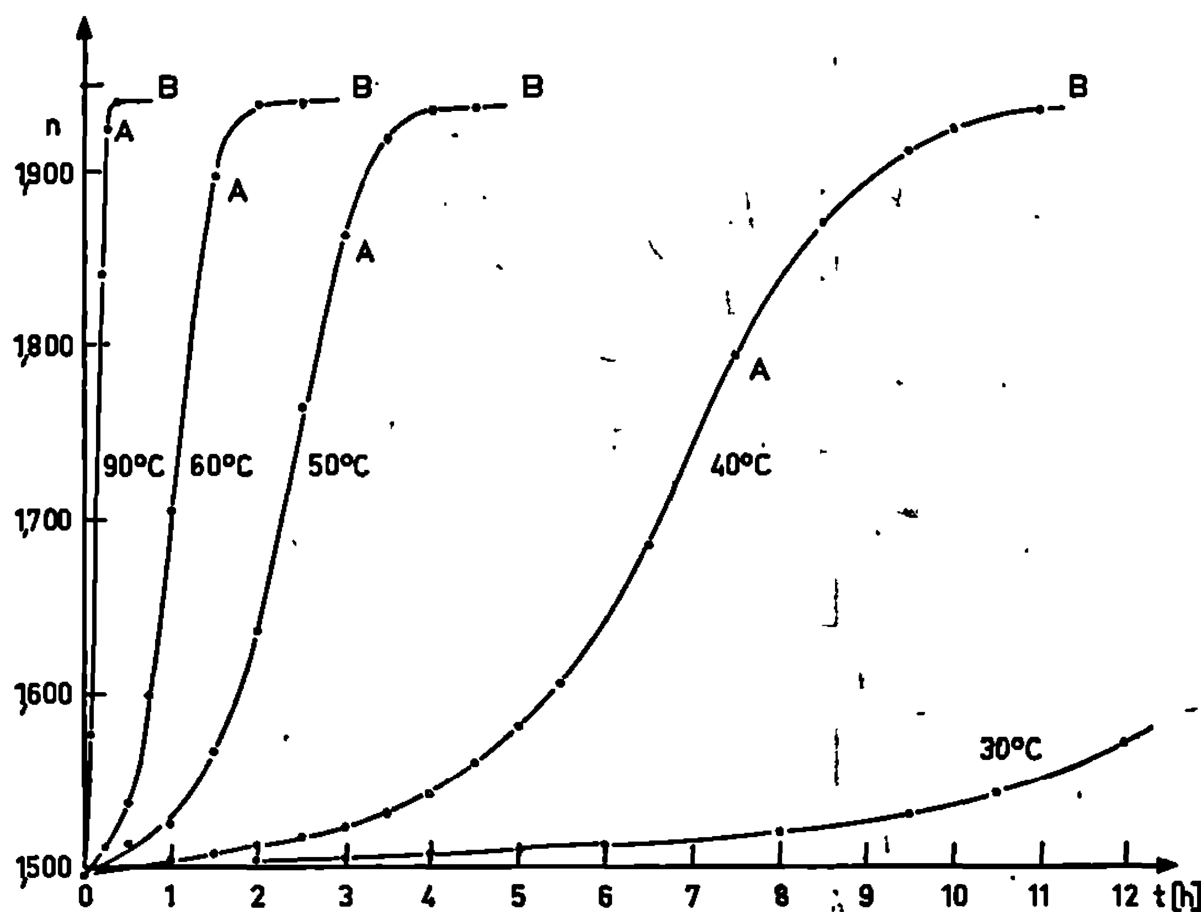


Fig. 1. — Variation de n en fonction du temps à différentes températures.

Pour essayer de préciser des mécanismes déjà envisagés (3) nous avons cherché à étudier la cinétique de la réaction en déterminant en fonction de la durée de la réaction, la valeur du coefficient n dans la formule MnO_n attribuée au bioxyde obtenu. Dans une première série d'expériences la dismutation a été réalisée en milieu sulfurique de densité 1,05 avec un excès d'acide de 30 % par rapport à la quantité théoriquement nécessaire suivant la réaction de principe



(1) $$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons MnSO_4 + MnO_2 + H_2O,$$

Mn_2O_3 résultait de la thermolyse d'un bioxyde à forte réactivité électrochimique obtenu lui-même par oxydation anodique de sulfate de manganèse.

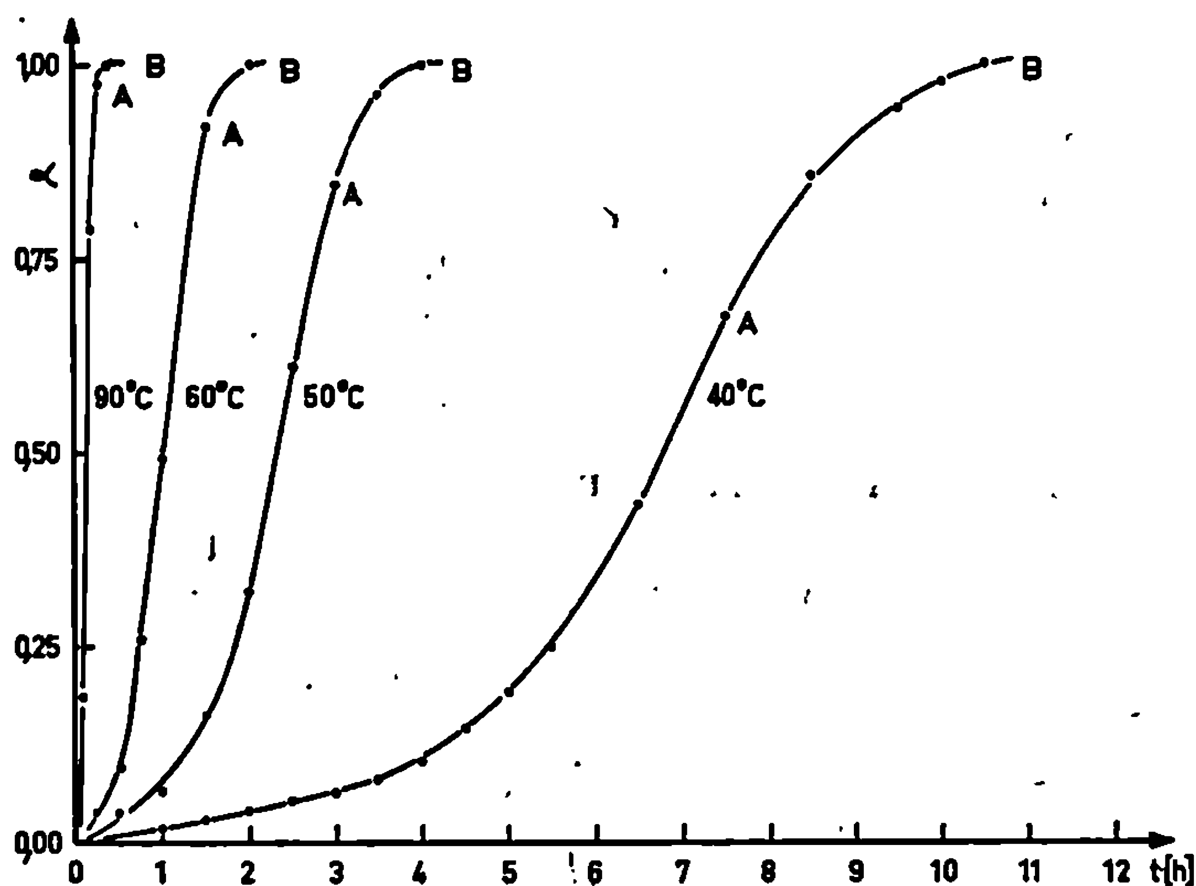


Fig. 2. — Taux de transformation de Mn_2O_3 en fonction du temps à différentes températures.

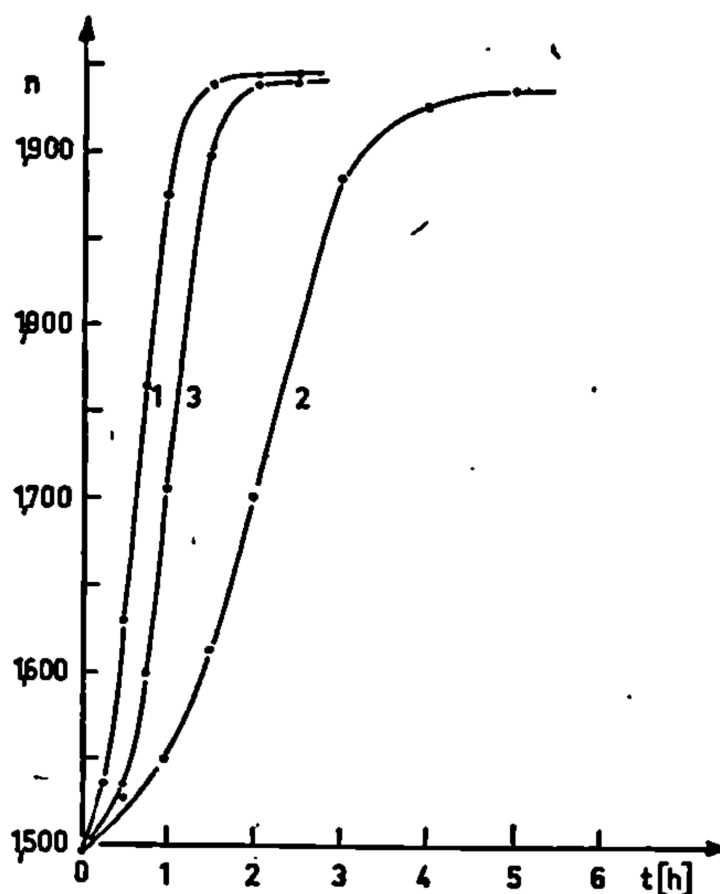


Fig. 3. — Influence d'ions Mn^{2+} sur la vitesse de la réaction.

Les courbes $n = f(t)$ sont à allure sigmoïdale (*fig.* 1). La partie OA correspond à une vitesse de réaction élevée et la partie AB à un net ralentissement. On atteint une valeur limite pour n sensiblement indépendante de la température de la réaction.

Si n_0 est la valeur initiale de n au temps 0, n_f la valeur finale et n_t la valeur au temps t, le taux de transformation de Mn_2O_3 en MnO_2 est donné par

(2) $$\alpha = \frac{n_t + n_0}{n_f + n_0}.$$

Les courbes $\alpha = f(t)$ (*fig.* 2) montrent qu'au cours de la première période OA, la vitesse de la réaction est proportionnelle au taux de transformation α et à $(1 - \alpha)$ pour la période AB. Ceci donne les relations

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 \alpha, \tag{3}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_2(1 - \alpha). \tag{4}$$

Ceci est confirmé par les représentations logarithmiques $\log \alpha = f(t)$ et $-\log(1 - \alpha) = f(t)$. La première période de la réaction de dismutation

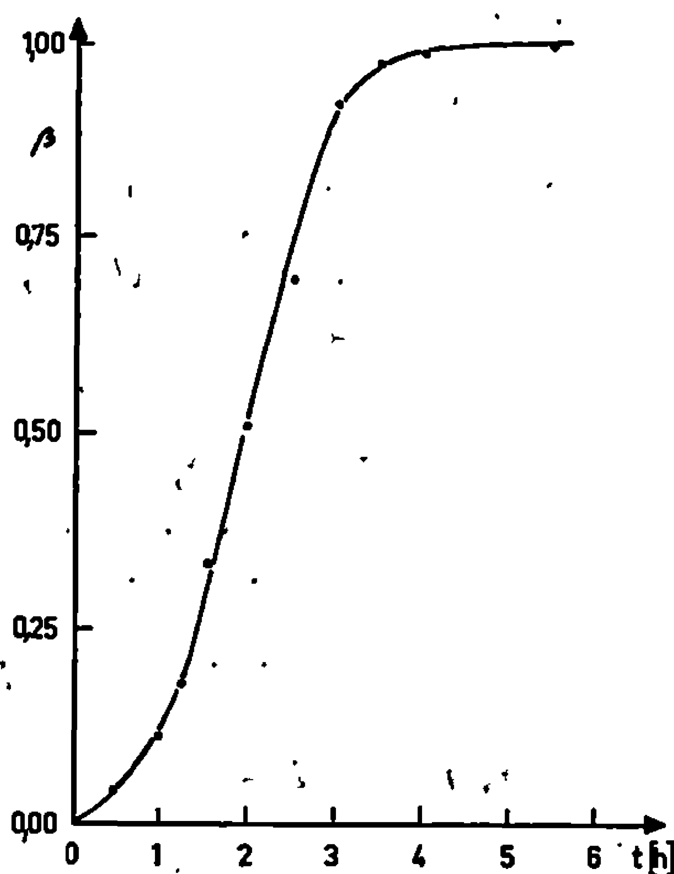


Fig. 4. — Variation de la concentration d'ions Mn^{2+} en fonction du temps à 60°C.

présente un phénomène d'autoaccélération qui caractérise souvent les réactions en phase solide [(4), (5), (6)].

Ceci nous a conduits à étudier l'influence des ions Mn^{2+} sur la vitesse de ce processus. Pour cela nous avons effectué un essai dans les conditions mentionnées ci-dessus à 60°C, mais avec un excès initial d'ions Mn^{2+} (*fig.* 3, courbe 1), correspondant à la moitié de la quantité d'ions Mn^{2+} formés d'après (1).

Dans une autre expérience nous avons fait passer en continu l'acide sulfurique à travers la couche de Mn_2O_3 au cours de la dismutation (*fig.* 3, courbe 2) pour éliminer les ions Mn^{2+} au fur et à mesure de leur formation. Il apparaît des variations de vitesse de la réaction en fonction de la concentration de Mn^{2+}. (La courbe 3 de la figure 3 se rapporte à la réaction sans aucun excès préalable d'ions Mn^{2+}.)

La figure 4 donne la courbe $\beta = C_t/C_m$ en fonction du temps : C_m est la concentration de Mn^{2+} maximale à la fin de la réaction, C_t la concentration au temps t.

Connaissant les constantes de vitesse *k* de la réaction à différentes températures, il a été possible de déterminer l'énergie d'activation apparente des réactions. Nous avons obtenu la valeur de 18,8 kcal/mol environ.

Nous avons aussi pu mettre en évidence le rôle important d'ions Mn^{2+} dans ce processus, comme autocatalyseurs. Il se confirme que la réaction (1) représente une réaction globale qui doit comporter en fait plusieurs étapes. Les ions Mn^{2+} pourraient par exemple donner lieu à un composé transitoire qui conduirait à une diminution de l'énergie d'activation réelle.

Enfin, dans des expériences en cours nous avons pu également mettre en évidence l'influence de la méthode de préparation de Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 sur la vitesse de dismutation.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) G. Perrault, J. Brenet et G. Coeffier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1226.
(2) G. Perrault et J. Brenet, *Electrochimica Acta*, 5, 1961, p. 15.
(3) L. Balewski, J. Brenet et G. Coeffier, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 172.
(4) J. Jach, *5th Internat. Symp. on the Reactivity of Solids*, Elsevier, Munich, 1964, p. 422.
(5) P. W. M. Jacobs et A. R. Tariq Kureishy, *Proc. of the 4th Internai. Symp. on the Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 352.
(6) A. Hardy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1329.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 1, rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrol électrolytique.* Note (*) de MM. **Attilio Dall'Olio, Gennaro Dascola, Vittorio Varacca** et **Vittorio Bocchi**, présentée par M. René Lucas.

Nous avons étudié le spectre de R. P. E. et la conductivité d'un noir d'oxypyrrol électrolytique. Nous interprétons les résultats expérimentaux et nous donnons deux hypothèses possibles sur le processus responsable de la conductivité du polymère.

A la suite de notre travail ([1]) sur des noirs d'oxypyrrol obtenus par polymérisation du pyrrol en solution acétique, nous avons étudié un noir d'oxypyrrol obtenu par électrolyse qui montre une conductivité électrique notable.

On obtient le polymère en question après 2 h d'électrolyse, avec un courant constant de 100 mA, d'une solution de 2 cm^3 de pyrrol et 100 cm^3 de H_2SO_4 0,1 N ([2]). Le dépôt lamellaire ([3]) qui se forme sur l'électrode en platinium est ensuite rincé à l'eau distillée et séché sous le vide.

Les signaux de R. P. E. ont été relevés à l'aide d'un spectromètre « Varian » V-5002 (bande X) avec un régulateur du champ magnétique statique « Fieldial » et une modulation du champ à 100 kHz. Les valeurs du champ magnétique statique ont été mesurées à l'aide d'une sonde à résonance nucléaire et d'un compteur électronique (hp 5245 L). La puissance et la fréquence du champ magnétique microonde ont été mesurées et vérifiées en permanence, la première à l'aide d'un wattmètre (hp 431 B) et la seconde à l'aide du compteur électronique, muni d'un convertisseur de fréquence. On a fait varier la température de l'échantillon examiné entre 100 et 300°K à l'aide d'un accessoire « Varian » V-4557.

Le noir électrolytique présente une seule raie de résonance ayant une largeur anormale pour la raie de R. P. E. d'un échantillon solide ($0{,}13 \pm 0{,}02$ Oe entre les extremums de la courbe dérivée) et une forme nettement lorentzienne.

Le facteur spectroscopique g a une valeur de $2{,}0026 \pm 0{,}0001$. La forme et la largeur de la raie et la valeur de g ne dépendent pas de l'orientation de la plaque du noir dans le champ magnétique statique. Cette indépendance confirme les résultats de l'analyse aux rayons X, suivant laquelle le produit, bien qu'en forme de plaque mince, est amorphe. Les paramètres, qui viennent d'être indiqués, ne changent pas (en tenant compte de la marge d'erreurs), avec la température.

Le temps de relaxation spin-réseau est inversement proportionnel à la température dans l'intervalle 300-100°K et à 100°K on obtient $T_1 \simeq T_2 \simeq 5.10^{-7}$ s. La courbe de saturation est du type homogène, ce qui est bien en accord avec l'absence de structure hyperfine.

Les valeurs de la surface de la raie d'absorption dépendent de la température selon une loi du type $A = C/(T + \theta)$, où $\theta = 30 \pm 10^\circ K$; la valeur positive de θ indique la présence, dans le produit, d'interactions antiferromagnétiques. Des interactions de ce type signifient qu'entre les électrons célibataires agissent des forces d'échange; l'existence de ces forces d'échange est, en outre, bien indiquée par la forme lorentzienne et la largeur de la raie de résonance. En effet, bien que la densité des spins ne soit pas très élevée (environ 50 fois inférieure à celle du DPPH), les interactions d'échange peuvent être favorisées par l'importante délocalisation des électrons célibataires révélés par la valeur de g très proche de celle de l'électron libre.

Des échantillons en poudre, obtenus en broyant les plaques, montrent une raie environ 4 fois plus large ($0{,}45 \pm 0{,}03$ Oe) et moins haute proportionnellement. Ce phénomène peut être lié à l'adsorption d'oxygène ([4]) dû à l'augmentation importante du rapport entre la surface et le volume de l'échantillon : cette hypothèse est confirmée par la réduction progressive et réversible de l'intensité de la raie des échantillons en poudre dans une atmosphère d'oxygène pur; cette réduction n'est pas décelable avec les plaques.

Des mesures de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un dispositif potentiométrique, par comparaison avec une résistance étalon, dans l'intervalle de température 100-300°K; les contacts ont été réalisés avec de la pâte d'argent et l'échantillon se trouvait dans une atmosphère d'azote sec.

Les plaques ne montrent pas un changement appréciable de la conductivité lorsque l'on substitue une atmosphère d'oxygène à celle d'azote; de plus, la conductivité ne dépend pas des conditions d'éclairage de l'échantillon. La conductivité des plaques du noir suit, avec la température, une loi du type $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$, où $\sigma_0 = 1{,}79 \pm 0{,}15 \,.\, 10^3$ mho/m et où $E = 2{,}2 \pm 0{,}2 \,.\, 10^{-2}$ eV.

En ce qui concerne le processus responsable de la conductivité de nos échantillons, deux hypothèses peuvent être suggérées.

La première suppose que l'échantillon est un semi-conducteur intrinsèque ayant une structure des bandes à l'intérieur de chaque chaîne du polymère; les chaînes peuvent interagir fortement les unes avec les autres : ces interactions et l'orientation aléatoire des chaînes pourraient aussi provoquer une forte réduction de la largeur de la bande interdite, jusqu'à la valeur, très faible, que nous avons déterminée. Cependant, dans ce cas, les centres responsables du signal de R. P. E. ne seraient pas les porteurs qui déterminent la conductivité électrique du noir : en effet, les caractéristiques des raies d'absorption de R. P. E. nous empêchent de les associer à des électrons de conduction.

La deuxième hypothèse implique que la conductivité est due à un processus de saut des électrons célibataires des radicaux libres présents

dans le polymère ([5]); dans ce cas, les porteurs de charge sont bien les centres responsables de l'absorption paramagnétique. A l'appui de cette dernière hypothèse, il faut noter la présence d'interactions d'échange qui indiquent une certaine superposition des orbitales des électrons célibataires, et la très faible énergie d'activation déterminée ([6]). Cependant, la conductivité qui vient d'être mesurée est trop élevée ($\sigma = 7{,}54 \pm 0{,}70 \cdot 10^2$ mho/m à la température ambiante) pour être due à un processus de ce genre.

Nous nous proposons d'étendre ces études pour avoir la possibilité de choisir entre les deux hypothèses données.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

([1]) G. Dascola, C. Giori, V. Varacca et L. Chierici, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1617.

([2]) L. Chierici, G. C. Artusi et V. Bocchi, *Ann. Chim.* (Rome) (sous presse).

([3]) L'analyse quantitative a donné les résultats suivants : C, 56,48 %; N, 16,44 %; O, 17,31 %; H, 4,07 %; S, 5,80 %.

([4]) D. J. E. Ingram, *Free radicals as studied by Electron Spin Resonance*, Londres, 1956, Butterworths, Scient. public., p. 210.

([5]) F. Gutmann et L. E. Lyons, *Organic Semi-conductors*, New York, 1967, John Wiley and Sons Inc., p. 439.

([6]) D. D. Eley et G. D. Parfitt, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1529.

(*Institut de Physique de l'Université et Groupe national de Structure de la Matière du C.N.R., Parme, Italie.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du bore sur la structure des carbones graphitables.* Note (*) de MM. **Pierre Maillard** et **Jacques Maire**, présentée par M. Maurice Letort.

Les taux de graphitation de carbones borés, calculés à partir des transformées de Fourier de leurs réflexions (11.2) montrent que la présence de bore substitué contribue à accroître l'arrangement tridimensionnel des atomes de carbones.

De nombreux auteurs ont étudié l'influence du bore sur les paramètres du graphite [1], de carbones agglomérés [[2], [3]] et du pyrographite [[4], [5]]. Suivant les cas, le dopage en bore du produit était réalisé à partir de mélanges avec B, B $(OH)_3$, B_4C ou par action de BCl_3 lors de traitements thermiques compris entre 2 000 et 2 800°C.

Certains [[1], [3]] ont alors montré que le bore se substituait au carbone dans le réseau du graphite en provoquant un accroissement du paramètre a allant jusqu'à 0,008 Å et une diminution du paramètre c pouvant atteindre 0,013 Å.

De ce fait, l'utilisation de la relation

$$P_1 = 1 - p = g^2, \qquad \text{où} \quad g = \frac{3,440 - \bar{d}_{002}}{0,086}$$

pour déterminer le degré de graphitation P_1 de carbones borés conduirait, lorsque leurs paramètres c seraient inférieurs à 6,708 Å, à obtenir des valeurs de g et de P_1 supérieures à 1. Nous appellerons donc γ la valeur calculée à partir de cette formule, étant bien entendu qu'en l'absence de bore $\gamma = g$.

Ainsi, la valeur correcte du degré de graphitation P_1 d'un carbone boré ne paraissait pouvoir être obtenue que par calcul des coefficients de Fourier relatifs au profil de sa réflexion (11.2).

Dans ce but, nous avons analysé par diffraction RX, les réflexions (11.2) présentées par un coke de pétrole :

— graphité sans bore à 2500° : éch. 1;
— mélangé avec 5 % de bore et graphité à 2 500° : éch. 2;
— éch. 2 traité sous chlore à 1300° : éch. 3;
— éch. 3 traité sous chlore à 1660° : éch. 4;
— éch. 4 traité sous chlore à 2 000° : éch. 5

(le même échantillon subissant ainsi les quatre traitements thermiques successifs).

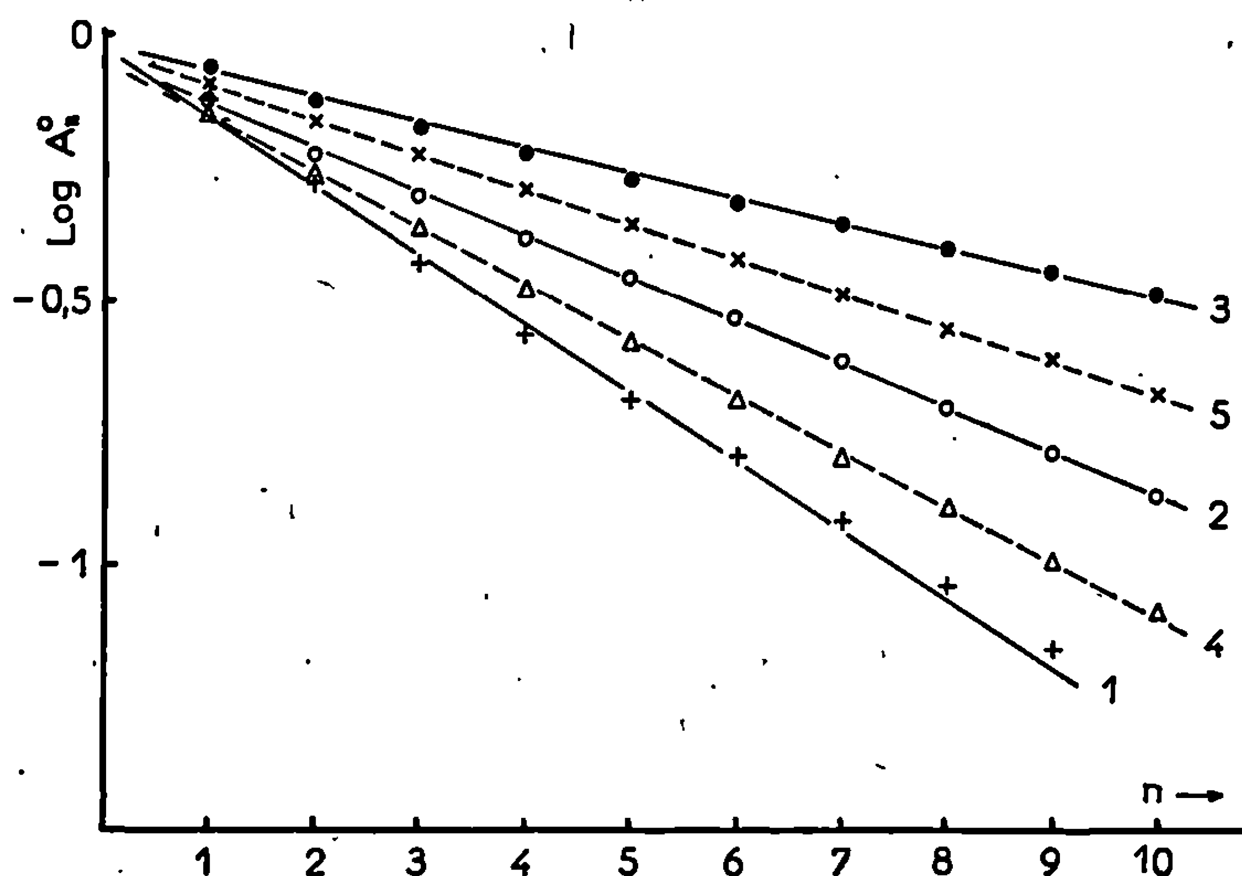
Les teneurs en bore résiduelles sont mentionnées sur le tableau I.

Parallèlement aux déplacements de la raie de diffraction (11.2) dépendant des valeurs des paramètres a et c (tableau I), des modifications importantes

des profils (11.2) sont apparues pour ces échantillons. Les droites, Log A_n^0 en fonction de n, en résultant, figurent sur la planche I [6]. Les valeurs de P_1 sont données dans la colonne (8) du tableau I.

Ces résultats permettent les constatations suivantes :

1° L'adjonction de bore dans un carbone contribue à augmenter son degré de graphitation P_1. Le rôle du bore comme « catalyseur » de graphitation serait ainsi démontré, notamment au stade de l'échantillon 5 puisque le bore a été éliminé par le chlore et la température de traitement est bien



log A_n^0 en fonction de n pour les échantillons.

+——+——+	Échantillon n°	1 (témoin 2 500°);
○——○——○	»	2 (+ 5 % B 2 500°);
●——●——●	»	3 (purifié 1300°);
△——△——△	»	4 (purifié 1600°);
×——×——×	»	5 (purifié 2 000°).

inférieure à celle du traitement thermique initial des échantillons 1 (témoin) et 2 (avec bore).

2° Les degrés de graphitation P_1 des échantillons borés 2, 3 et 4 sont nettement inférieurs aux carrés des γ déduits de l'espacement moyen $\bar{d}_{002}$.

Par contre, les degrés de graphitation P_1 des échantillons 1 et 5 exempts de bore sont identiques à ceux qui peuvent être déduits de la relation $P_1 = g^2$. En conséquence, cette relation ne doit plus être utilisée pour déterminer le degré de graphitation de carbones borés [[4], [5]], la distance $\bar{d}_{002}$ ne donnant pas le taux de graphitation g [[2], [4]].

3° L'élimination partielle du bore de l'échantillon 2 conduit à favoriser, d'une part, la substitution du bore dans le réseau du carbone (accroissement du paramètre a), et, d'autre part, à augmenter le degré de graphitation P_1 (éch. 3).

Par contre, son élimination, pratiquement complète à 1600° (éch. 4), provoque à la fois :

— un accroissement du paramètre c et une diminution du paramètre a, celui-ci reprenant la valeur qu'il possède dans le graphite;

— une diminution du degré de graphitation P_1. Cette diminution de P_1, sans relation avec la variation de $\bar{d}_{002}$, suppose une désorganisation tridimensionnelle que l'on pourrait intituler « dégraphitation » due au départ du bore substitué.

4° Le traitement ultérieur à 2 000°, en conservant la valeur de γ permet de retrouver l'identité $P_1 = g^2$, ce qui correspond à une « regraphitation » (augmentation de l'ordre tridimensionnel du carbone).

TABLEAU I.

Paramètres et degrés de graphitation en fonction des teneurs en bore.

(1) Éch. n°	(2) % bore initial.	(3) Traitement thermique.	(4) % bore résiduel.	Paramètres (Å). (5) $a(\bar{d}_{110})$.	(6) $c(d_{002})$.	(7) γ déduit de d_{002}.	(8) P_1 déduit (112).
1.....	$\leq$ 0,001	Graphit. à 2 500°	0,001	2,461	6,730	0,76	0,75
2.....	5	» 2 500	2,6	2,464	6,715	0,92	0,83
3.....	2,6	Purif. à 1 300	1,1	2,468	6,706	> 1 (sans signif.)	0,90
4.....	1,1	» 1 600	0,005	2,461	6,718	0,88	0,79
5.....	0,005	» 2 000	0,001	2,461	6,718	0,88	0,87

Si, comme nous venons de le montrer, l'influence du bore sur la structure des carbones partiellement graphités est certaine, plusieurs points de cette étude demanderaient à être éclaircis.

1° On s'explique mal l'augmentation du degré de graphitation P_1 et les variations simultanées des paramètres a et c lors du traitement sous chlore à 1300°C au cours duquel on enlève plus de la moitié des atomes de bore. Si l'on suppose que les valeurs de P_1, a et c dépendent du nombre d'atomes de bore substitué dans le réseau, il faudrait admettre que ce traitement à 1300°C permet une substitution plus importante de bore que dans l'échantillon initial traité à 2 500°C. Malheureusement, jusqu'à présent, il ne semble pas que l'on ait su différencier correctement le bore substitué du bore total (1).

2° Il faut imaginer que le départ total de bore à 1600°C perturbe les réseaux de carbone (donc le « dégraphite ») et ce réseau ne peut se réorganiser que par un traitement à une température plus élevée que celle du début de graphitation de tous les carbones graphitables (~1700°C).

Ainsi la présence de bore dans un carbone lors d'un traitement thermique à haute température contribue bien à accroître son degré de graphitation P_1. Toutefois, celui-ci doit être calculé à partir des coefficients de Fourier relatifs à son profil 11.2 et ne peut être déduit de l'espacement moyen $\bar{d}_{002}$.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

[1] C. E. LOWELL, *J. Amer. Cer. Soc.*, 50, nº 3, 1967, p. 142-144.

[2] P. ALBERT et J. PARISOT, *Influence de certains catalyseurs de graphitation sur les propriétés du graphite* (3rd *Carbon Conference*, Buffalo, 1957, p. 467).

[3] J. A. TURNBULL, M. S. STAGG et W. T. EEBLES, *Carbon*, 3, 1966, p. 387-392.

[4] F. TOMBREL, *Rev. Hautes Températures et Réfractaires*, 1966, p. 3-79.

[5] W. V. KOTLENSKY, *Carbon*, 5, 1967, p. 409-410.

[6] En toute rigueur, comme nous avons utilisé un coke de pétrole aggloméré, les log A_n^0 en fonction de n se placent pour l'échantillon nº 1 sur deux droites de pente très voisine [7]. Mais la valeur de P_1, la plus élevée que l'on peut en déduire, reste encore inférieure à celle des P_1 de tous les autres échantillons.

[7] J. MAIRE et P. MAILLARD, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 587.

(*Le Carbone Lorraine, Département Balais et Produits spéciaux, 37, rue Jean-Jaurès, Gennevilliers, Hauts-de-Seine.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Modification du régime cinétique, au voisinage de l'équilibre, dans les réactions de formation et de décomposition du monoammoniacate de bromure de lithium.* Note (*) de M. **Rodolphe de Hartoulari**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude cinétique de la formation et de la décomposition du monoammoniacate de bromure de lithium en présence d'ammoniac gazeux a permis de mettre en évidence et d'interpréter les changements de régime cinétique qui se manifestent lorsque la pression tend vers la pression d'équilibre. La germination est en effet ralentie du fait de la diminution de la sursaturation.

En raison de la bonne réversibilité d'évolution du système univariant; constitué par l'ammoniac le bromure de lithium et son monoammoniacate au voisinage de 100°C, nous avons choisi ce système, dans le but de préciser le comportement cinétique des réactions des systèmes solide-gaz, au voisinage des conditions d'équilibre.

a. Influence de la pression. — Pour une température donnée, l'avancement ξ de la réaction en fonction du temps est enregistré par pesée continue, à pression d'ammoniac constante. Des séries d'expériences sont effectuées de cette façon pour des valeurs successives de la pression de part et d'autre de la pression d'équilibre. A partir des courbes expérimentales $\xi = f(t)$, on déduit les vitesses en fonction du degré d'avancement $v = \varphi(\xi)$. Comme on le constate sur la figure 1 dans le cas de la réaction de formation, les courbes $v = \varphi(\xi)$ correspondant au domaine de pression compris entre la pression d'équilibre P_e (ici $P_e = 95$ torr et $P = 120$ torr, passent par un maximum. Ce maximum est situé à un degré d'avancement qui diminue régulièrement, à partir de $\xi = 0{,}2$, lorsque la pression s'élève. Au-delà de 120 torr, les courbes $v = \varphi(\xi)$, ne présentent plus de maximum : leur pente en chaque point est négative depuis l'instant initial.

Dans le cas des réactions de décomposition (*fig.* 2) on observe à toute pression, inférieure à la pression d'équilibre, un maximum correspondant à un degré d'avancement passant de 0,2 à 0,4, à mesure que la pression se rapproche de la pression d'équilibre. Si l'on porte son attention sur la vitesse initiale, on constate qu'elle paraît tendre vers zéro, pour les pressions les plus proches de l'équilibre ($P > 65$ torr), tandis qu'aux pressions moins élevées elle ne paraît pas s'annuler.

L'évolution de la forme des courbes $v = \varphi(\xi)$ peut être interprétée comme résultant d'un changement de régime de deuxième espèce suivant la terminologie proposée par Barret [1], pour caractériser les changements de régimes dus à un ralentissement de la germination. En admettant [2] que la vitesse globale de réaction s'exprime par une équation telle que

$$v = \frac{d\xi}{dt} = K_{(T,P)}\, g(\xi),$$

où le degré d'avancement figure dans une fonction $g(\xi)$ indépendante de la température et de la pression, un régime cinétique déterminé pourrait se caractériser à température et pression constantes par le fait que le rapport

$$\rho=\frac{V_2}{V_1}=\frac{g(\xi_2)}{g(\xi_1)}$$

de la vitesse à deux avancements de réaction ξ_1 et ξ_2 serait le même pour toutes les courbes de vitesses en fonction du degré d'avancement, à l'inté-

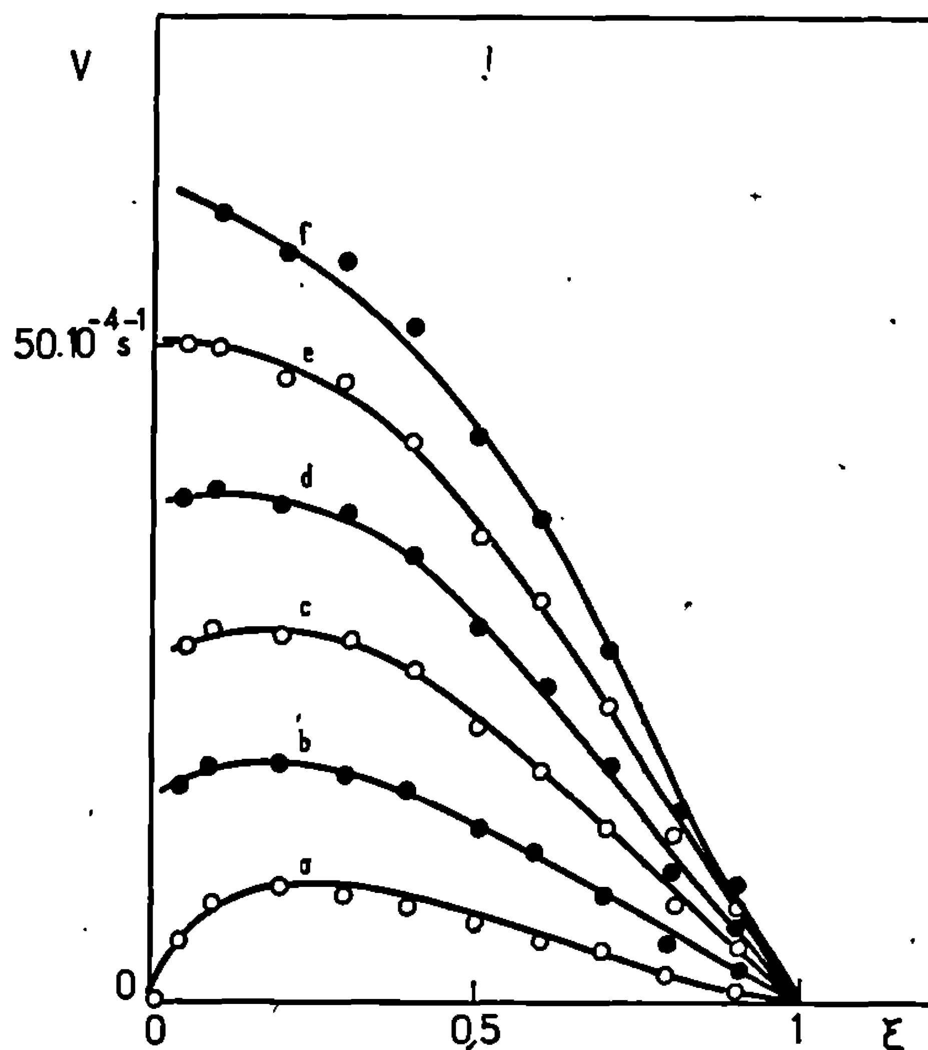


Fig. 1. — Vitesses de réaction de formation en fonction de ξ.
(T = 373°K; *a* : P = 105 torr; *b* : P = 110 torr; *c* : P = 115 torr; *d* : P = 120 torr; *e* : P = 125 torr; *f* : P = 130 torr.)

rieur du domaine de température et de pression dans lequel le régime cinétique n'est pas modifié.

Nous avons essayé d'utiliser ce critère en construisant les courbes ρ en fonction de P à une température déterminée, pour différentes valeurs de ξ_2 (*fig.* 3), la valeur de ξ_1 étant choisie constante, par exemple $\xi_1 = 0,5$. On voit que le critère paraît valable dans les deux cas : en effet, pour les valeurs de la pression les plus éloignées de celle de l'équilibre, les points s'alignent et le rapport ρ reste constant, tandis que près de l'équilibre ce rapport cesse de l'être. L'interprétation la plus simple est que la forme de la fonction $g(\xi)$ est modifiée par la variation de pression au-dessus et en dessous d'un certain seuil dépendant de ξ_2. Or comme cette modification de $g(\xi)$ apparaît pour les pressions voisines de la pression d'équilibre, l'hypothèse la plus plausible pour l'interpréter consiste à supposer que la vitesse de germination est ralentie du fait que la sursaturation devient

de plus en plus faible, ce qui entraînerait une modification avec la pression de l'évolution morphologique, au cours du temps, de la phase solide formée.

Ainsi dans le cas I, la loi de l'avancement en fonction du temps est représentée par une courbe sigmoïde, dont le point d'inflexion reste situé au même degré d'avancement, alors que dans le domaine B cette courbe se déforme progressivement par un allongement de la période accélératoire, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'une diminution de la vitesse de germination par rapport à la vitesse de croissance des germes. Dans le

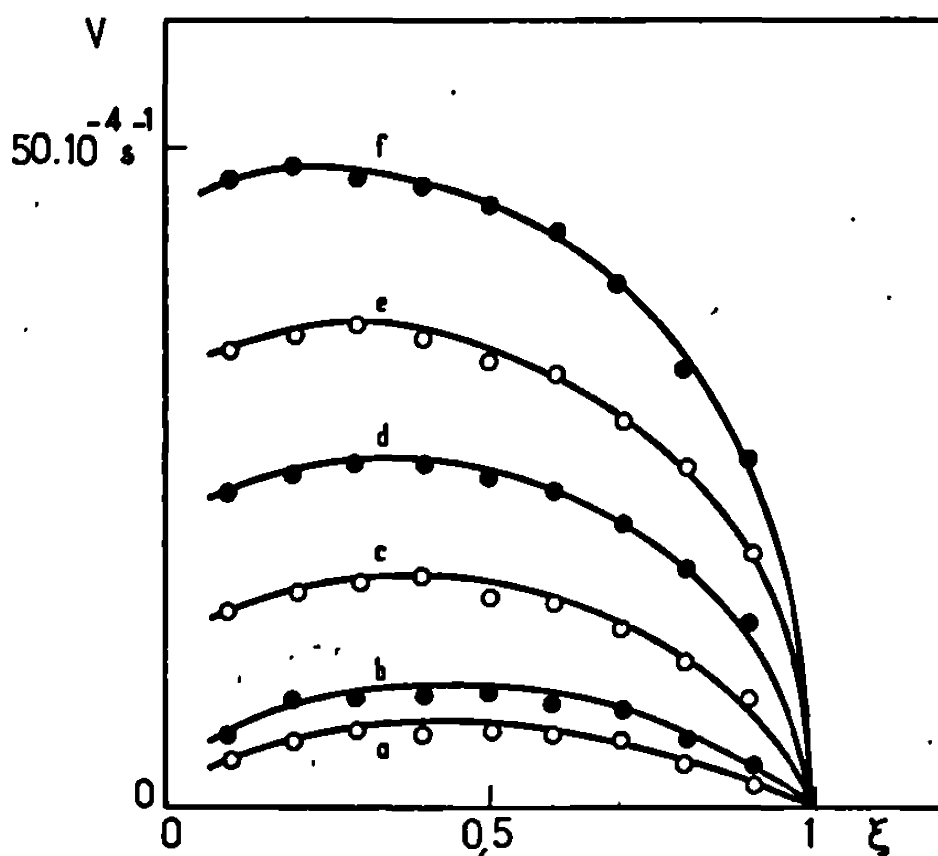


Fig. 2. — Vitesses de réaction de décomposition en fonction de ξ.
(T = 373°K; *a* : P = 62 torr; *b* : P = 60 torr; *c* : P = 55 torr; *d* : P = 50 torr; *e* : P = 45 torr; *f* : P = 40 torr.)

cas II les données sont apparemment plus simples car à l'intérieur du domaine D les courbes d'avancement en fonction du temps s'interprètent par la formation d'une couche non protectrice à germination instantanée. Dans le domaine C, le plus proche de la pression d'équilibre, le ralentissement de la germination est évident, du fait qu'une période accélératoire apparaît au début des courbes d'avancement. A proximité immédiate de l'équilibre, pour 95 torr $< P <$ 105 torr, les valeurs de ρ pour les valeurs de ξ_2 élevées cessent d'être constantes car dans ce domaine l'expression de la vitesse en fonction du degré d'avancement ne présente plus les mêmes caractéristiques que dans le cas où $P >$ 105 torr.

b. Influence de la température. — Considérons à chaque température d'expérience les valeurs constantes $\rho^0_{(T\xi_2)}$ que prend ρ loin de l'équilibre. Leur comparaison permet de mettre en évidence l'influence de la température sur le régime réactionnel. Pour $\xi_2 < 0,8$ ces valeurs restent très proches les unes des autres quand T varie; en réaction de formation pour laquelle l'écart entre ces valeurs est le plus grand, $\rho^0_{(T\xi_2)}$ évolué de 1,19 à 1,28 pour

$\xi_2 = 0{,}3$ quand la température passe de 80 à 130°C. Par conséquent, pour les réactions effectuées loin de l'équilibre, le régime réactionnel reste pratiquement le même en réaction de formation et de décomposition.

Notre interprétation des faits expérimentaux paraît cohérente car les lois connues relatives à la germination, permettent de prévoir la décroissance de la vitesse de germination lorsque la pression tend vers la valeur d'équilibre (l'affinité tendant vers zéro). Cette interprétation permet en

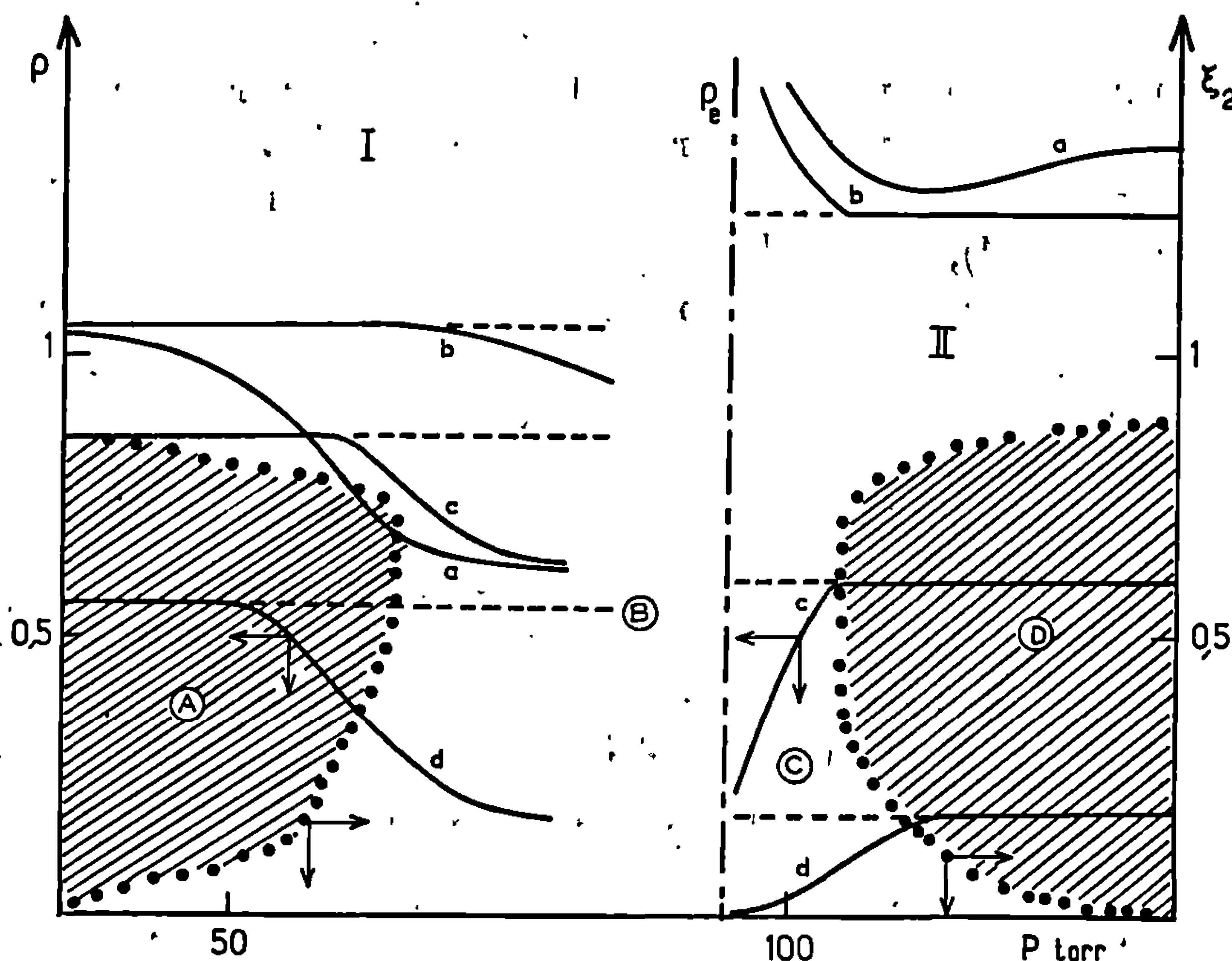


Fig. 3.

I : Réaction de décomposition; II : Réaction de formation.

——— Variation de ρ avec P ($T = 373°K$; $a : \xi_2 = 0{,}1$; $b : \xi_2 = 0{,}3$; $c : \xi_2 = 0{,}7$; $d : \xi_2 = 0{,}9$).

.... Limites des domaines de pression A et D pour lesquels ρ est constant.

P_e, pression d'équilibre à 373°K.

outre de déterminer dans quelle mesure le régime réactionnel, qui présente ici les caractéristiques d'un régime interfacial, se modifie en fonction de la pression et de la température, quand ces grandeurs tendent vers les valeurs d'équilibre.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 168.

(2) P. Barret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1388.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, *boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)*

CHIMIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Élément chauffant pour four haute température* (2 500°K) *en atmosphère oxydante*. Note (*) de Mmes ANNE-MARIE ANTHONY et MICHÈLE FAUCHER, présentée par M. Georges Chaudron.

Au-dessus de 2 000°K, les matériaux, susceptibles d'être les éléments chauffants d'un four, s'oxydent ou se décomposent. Si l'on veut dépasser cette température, on peut employer des oxydes réfractaires, conducteurs à haute température. Leur chauffage par induction a déjà été étudié [(1), (2), (3)] mais, si le chauffage par effet Joule a fait l'objet de quelques travaux [(1), (4), (5)], il semble que les éléments chauffants élaborés n'ont pas eu une durée de vie supérieure à 50 h. La fragilité des céramiques utilisées, l'inhomogénéité ainsi que l'instabilité du chauffage restent des problèmes à résoudre. Dans cet article, nous montrons comment obtenir un chauffage stable et homogène par dissipation directe d'énergie électrique dans un oxyde réfractaire.

Les considérations théoriques que nous établissons sont valables pour tous les oxydes réfractaires, mais nous donnerons comme exemple la zircone stabilisée à 4 % de CaO. La résistivité des oxydes réfractaires décroît très vite avec la température,

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{A}{T} \quad \text{avec} \quad A > 0. \tag{1}$$

Pour ZrO_2-4 % CaO, on a $\rho_0 \simeq 10^{-4}\,\Omega.\text{cm}$ et $A \simeq 14\,000°K$, cela conduit à une résistivité de $10\,\Omega.\text{cm}$ à 1500°K. A cause de la valeur importante de ρ à basse température ($> 10^{10}\,\Omega.\text{cm}$), on ne pourra chauffer cet oxyde par dissipation directe d'énergie électrique qu'à condition de le préchauffer jusqu'au voisinage de 1700°K.

L'oxyde atteint sa température d'équilibre T_e quand la puissance fournie P_F est égale à la puissance perdue, principalement par rayonnement P_R :

$$P_R = \varepsilon\sigma S T^4 \tag{2}$$

et

$$P_F = \frac{V^2 s}{\rho_0 l} \exp - \frac{A}{T}, \tag{3}$$

ε, facteur d'émission total ($\sim 0,5$ pour la zircone);
σ, constante de Stefan-Boltzmann;
S, surface latérale de l'élément chauffant;
l, longueur de l'élément chauffant;
s, section de l'élément chauffant;
V, tension appliquée aux bornes du circuit.

Les courbes P_R et P_F peuvent se couper de deux façons différentes (*fig.* 1).

Si à la température d'équilibre $T_é$ apparaît une faible variation de la température, la figure 1 *a* montre, pour $\Delta T < 0$, que P_F est inférieure à P_R et le système tend à se refroidir. La situation inverse existe pour $\Delta T > 0$. Le point C conduit à un chauffage instable. Par contre, la figure 1 *b* montre que, quel que soit le signe de ΔT, le système tend à revenir à sa température d'équilibre $T_é$. Pour un chauffage stable, on a

$$(4) \qquad \left\{ \begin{array}{c} P_F = P_R, \\ \left(\frac{\partial P_F}{\partial T}\right)_{T_é} < \left(\frac{\partial P_R}{\partial T}\right)_{T_é}. \end{array} \right.$$

La résolution de ces expressions à partir de (2) et (3) donne, pour la zircone stabilisée, $T_é > 3\,600^\circ K$; $T_é$ est supérieure à la température de

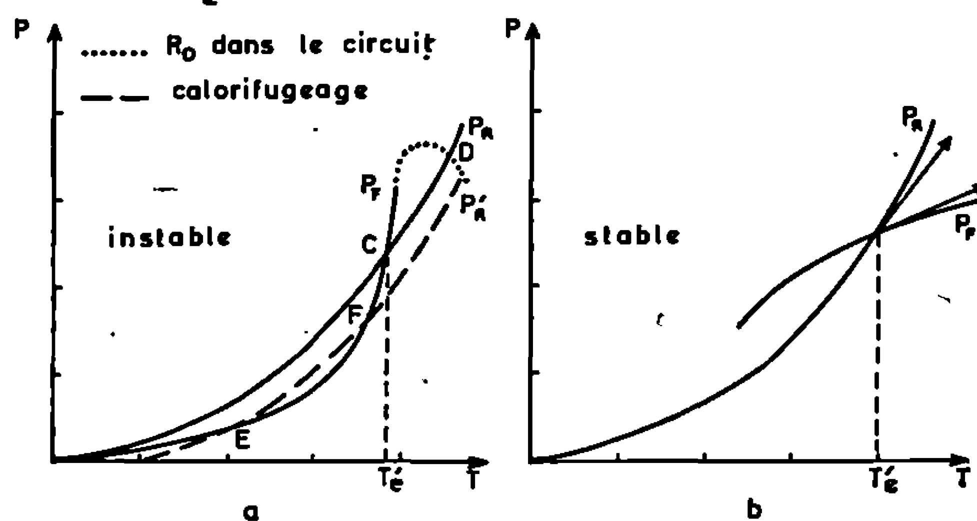


Fig. 1. — Position relative des courbes; puissance fournie, P_F-puissance rayonnée, P_R.

fusion de l'oxyde, donc les conditions d'un chauffage stable sont impossibles à réaliser. Toutefois, nous nous proposons de montrer qu'on peut passer du cas de la figure 1 *a* (instable) au cas de la figure 1 *b* (stable), d'une part, en mettant une résistance en série avec l'oxyde et, d'autre part, en calorifugeant celui-ci.

Nos études sur la conductivité électrique des oxydes ont mis en évidence [5] que l'addition d'une résistance R_0 dans le circuit de l'oxyde transforme l'expression (3) en

$$(5) \qquad P_f = \frac{R_T V^2}{(R_T + R_0)^2},$$

R_T est la résistance de l'oxyde à la température T.

Dans ce cas, la courbe $P_f = f(T)$ présente un maximum (*fig.* 2). Pour des valeurs convenables de V et R_0, elle coupe la courbe P_R en deux points C et D dont un seul satisfait aux expressions (4) et définit une température $T_é$ pour un chauffage stable de l'oxyde. La figure 2 montre les courbes P_F, P_f, P_R pour un élément chauffant en zircone stabilisée, ayant la forme d'un tube, de 30 mm de long, de 24 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur.

Fig. 2. — Détermination des caractéristiques pour le chauffage des oxydes réfractaires.

On peut également obtenir un chauffage stable en réduisant les pertes par rayonnement (trait pointillé de la figure 1 *a*). La puissance P_R devient

$$P'_R = \varepsilon\sigma S (T^4 - T_0^4), \tag{6}$$

T_0 est la température à l'extérieur de l'élément chauffant. Dans ce cas, P'_R coupe la courbe P_F en deux points E et F (*fig.* 1 *a*). Seul le point E satisfait aux expressions (4). Il existe donc une condition sur T_0 (*fig.* 3)

$$T_0^4 > T_é^4\left(1 - \frac{4T_é}{A}\right). \tag{7}$$

Seul un bon calorifugeage permet de satisfaire à l'expression (7).

A partir de la valeur minimale de T_0, on définit la puissance maximale P_r que doit rayonner l'élément chauffant :

$$P_r = P_R \frac{4T_é}{A} \tag{8}$$

et il en résulte une condition sur R_0 sous tension fixe

$$R_0 \geqq V\sqrt{\frac{R_T}{P_r}} - R_T. \tag{9}$$

Une série de courbes $R_0 = f(T)$ ou $R_0 = f(V)$ donne les caractéristiques du chauffage des oxydes réfractaires.

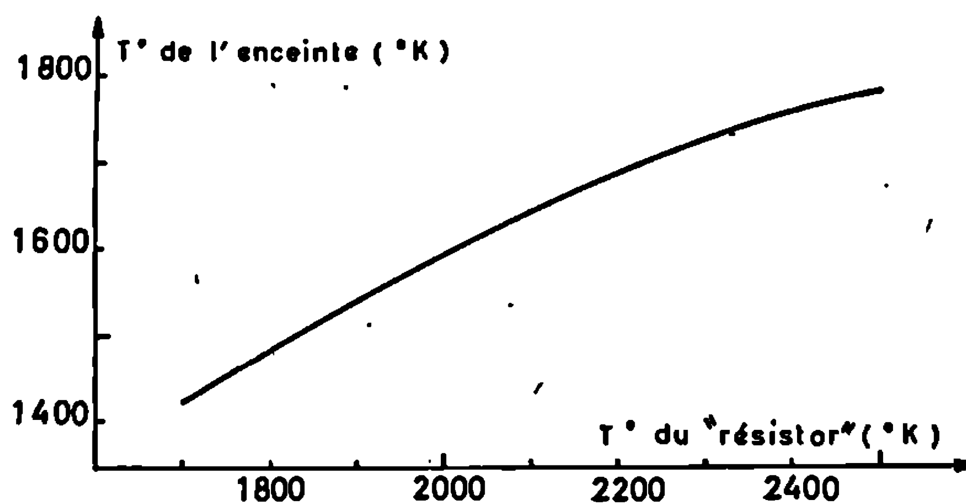


Fig. 3. — Température minimale de l'enceinte en fonction de la température de l'élément chauffant.

Au cours de ce travail, nous avons montré que la dissipation directe d'énergie électrique à haute température dans les oxydes réfractaires conduit à un chauffage stable à condition d'utiliser une résistante en série et de calorifuger l'élément chauffant. Dans ces conditions, nous avons pu réaliser un four (4 kW) constitué d'un élément chauffant en zircone stabilisée à la chaux, présentant un fonctionnement stable pendant plus de 500 h à 2 270°K et capable d'atteindre 2 500°K.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) W. H. Davenport, S. S. Kistler, W. M. Wheildon et O. J. Whittemore, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 33, n° 11, 1950, p. 333-339.
(2) M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Comptes rendus*, 237, 1963, p. 1091.
(3) M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 1, 1964, p. 21-25.
(4) R. Geller, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 27, (6), 1941, p. 555-566.
(5) E. Rothwell, *J. Scient. Instr.*, 38, 1961, p. 191-193.
(6) J. P. Loup et A. M. Anthony, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 1, 1964, p. 15-20.

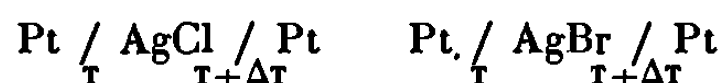
(*Laboratoire des Échanges thermiques, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Meudon, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Pouvoir thermoélectrique des halogénures d'argent avec électrodes de platine.* Note (*) de Mme **Josette Dupuy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les théories concernant les problèmes de transfert de charge à l'interface métal-sel ionique sont revues à partir de l'étude du pouvoir thermoélectrique des halogénures d'argent avec des électrodes de platine, sur un grand domaine de température comprenant le point de fusion.

Dans une Note précédente [1] nous avons mis en évidence le rôle joué par certains paramètres tels que l'atmosphère, l'état de surface des électrodes, leur nature sur les mesures de pouvoir thermoélectrique des composés ioniques avec des électrodes de métal inerte. Nous attribuons à ces paramètres le désaccord des données expérimentales de la littérature.

Afin d'approfondir le rôle joué par l'interface dans de telles mesures, nous avons étudié, sur un grand domaine de température comprenant le point de fusion, les thermopiles



en tenant compte des conditions expérimentales définies précédemment [(1), (2)] (*fig.* 1 et 2).

En accord avec la convention de signes utilisée dans la thermodynamique des processus irréversibles, le signe du pouvoir thermoélectrique est celui de l'électrode à température la plus élevée. Plusieurs conclusions peuvent être déduites de l'examen de $\theta(\mathrm{T})$, en particulier :

— ses variations pour les thermopiles $\mathrm{M}' \,/_{\mathrm{T}}\, \mathrm{MX} \,/_{\mathrm{T+\Delta T}}\, \mathrm{M}'$ diffèrent sensiblement des variations correspondantes des piles



— on note, pour ces composés, une inversion de signe au voisinage du point de fusion;

— pour le sel ionique fondu, les variations de θ sont régulières et pratiquement indépendantes de la température;

— les différences entre AgCl et AgBr se traduisent par l'existence d'un faible effet d'hystérésis pour AgBr, lié à l'influence du potentiel de Galvani et une variation moins importante entre le solide et le liquide pour ce

même AgBr. Nos résultats sont en désaccord avec ceux de Greenberg ([4]) relatifs à certains halogénures alcalins.

Plusieurs hypothèses concernant l'origine du pouvoir thermoélectrique hétérogène ont été avancées :

— Pour Howard ([5]), l'équilibre entre un sel ionique MX et une électrode insoluble M′ s'établit par la formation d'atomes métalliques de M sur la surface de l'électrode par transfert d'un électron de M′. Cette hypo-

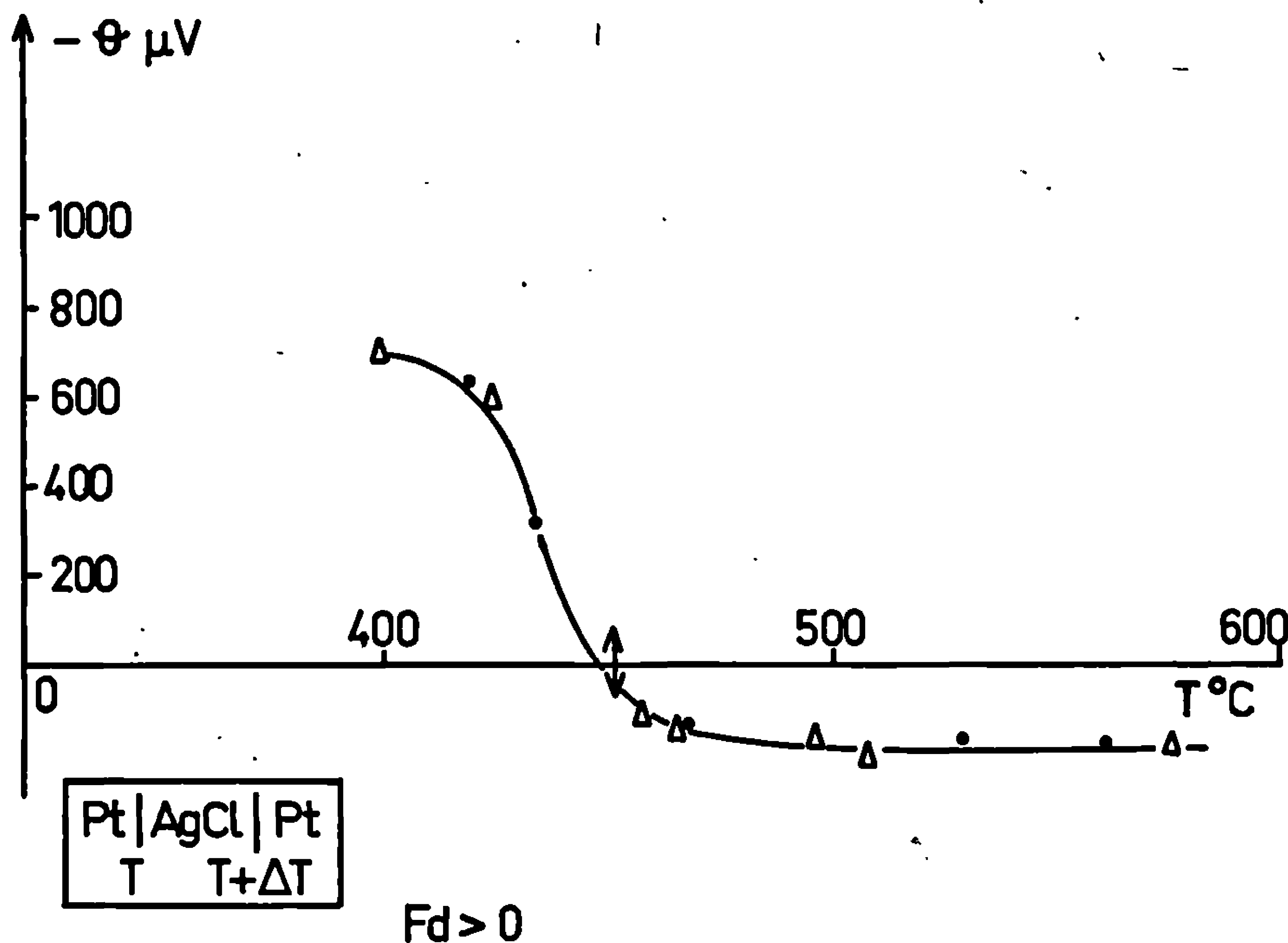


Fig. 1.

thèse est à rapprocher de la définition de Delimarskii ([6]) de la fonction oxygène ou halogène du platine dans un sel fondu. Nos résultats ne sont pas en accord avec cette hypothèse.

— Pour Greenberg [([4]), ([7])], la contribution de l'interface est nulle. Cette hypothèse ne peut expliquer l'inversion de signe de θ pour les halogénures d'argent fondus.

— Deux interprétations plus élaborées ont été données par différents auteurs. Elles sont basées :

— l'une sur la possibilité de transfert d'électrons entre le sel et l'électrode rendue possible par l'existence de la charge d'espace Frenkel-Lehovec et des lacunes thermiquement activées [([8]) à ([11])];

— l'autre ([12]) sur le modèle polarisé de l'interface se comportant comme un élément de circuit purement capacitif pour le courant ionique.

Nos résultats seraient plus en accord avec la deuxième hypothèse qui expliquerait :

— la sensibilité des mesures aux conditions expérimentales;

— l'évolution du pouvoir thermoélectrique avec le temps, observée avec certains composés tels que $LiSO_4$ [13] et KNO_3 [14].

Pour chaque système métal-sel ionique plusieurs effets doivent être pris en considération : la capacité de couche double et l'influence possible des effets d'adsorption et de diffusion.

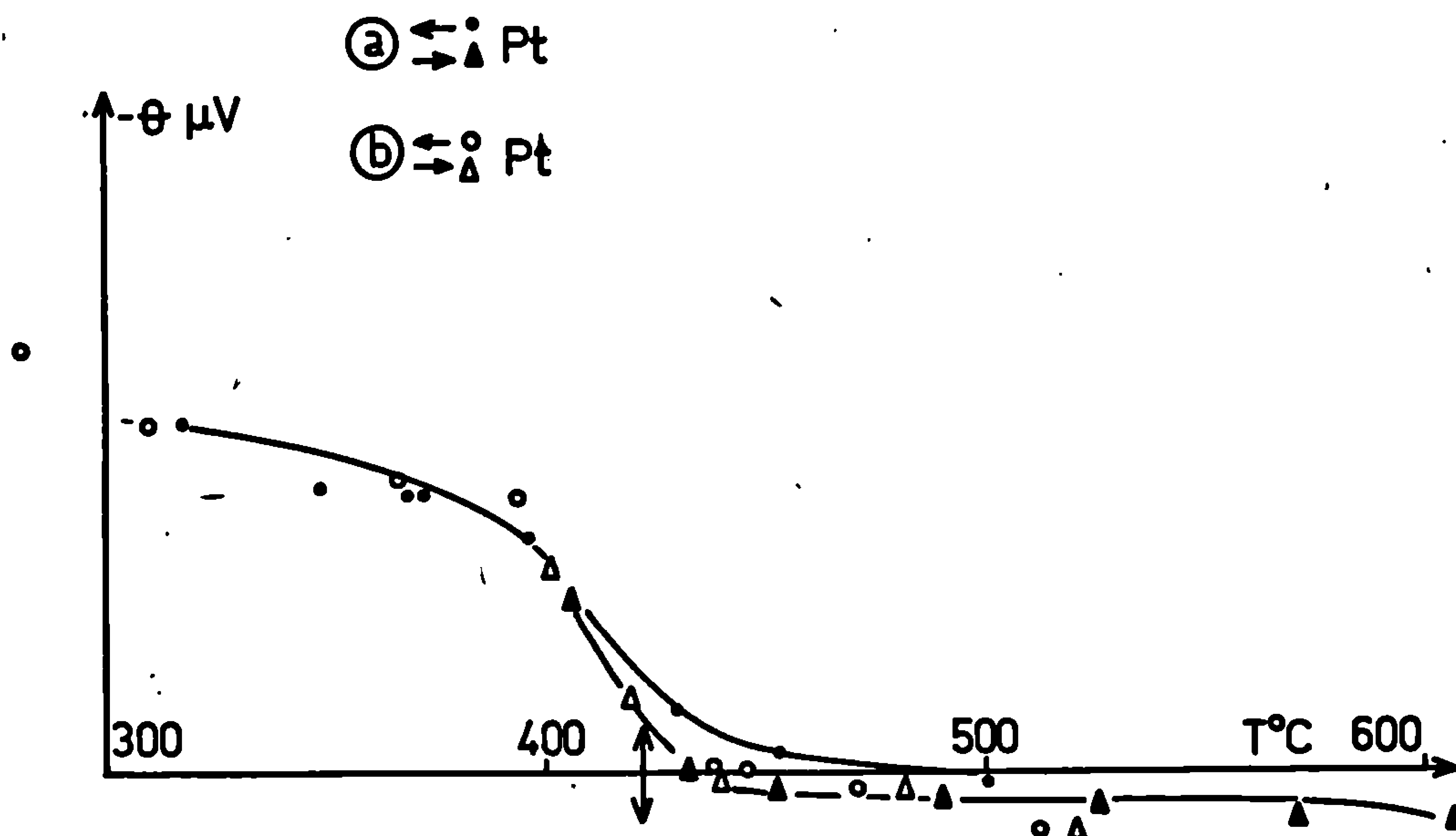


Fig. 2.

Le système le plus simple est celui d'une interface polarisée pour laquelle on peut penser que chaque gradient de température appliqué produit un potentiel de diffusion thermique responsable du processus de charge de l'interface. La valeur de la contribution hétérogène du pouvoir thermoélectrique est essentiellement due à la contribution homogène liée à la fois à la nature et à la structure des espèces participant à la diffusion thermique.

Une étude parallèle de mesure de capacité différentielle nous paraît actuellement indispensable pour préciser la nature de la couche double et calculer la contribution d'interface qui en dépend.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) J. Dupuy, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 285.
(2) J. Dupuy, *Euchem conference*, Pavie, mai 1968.
(3) J. Ruch et J. Dupuy, *Silicates industriels*, 1968.

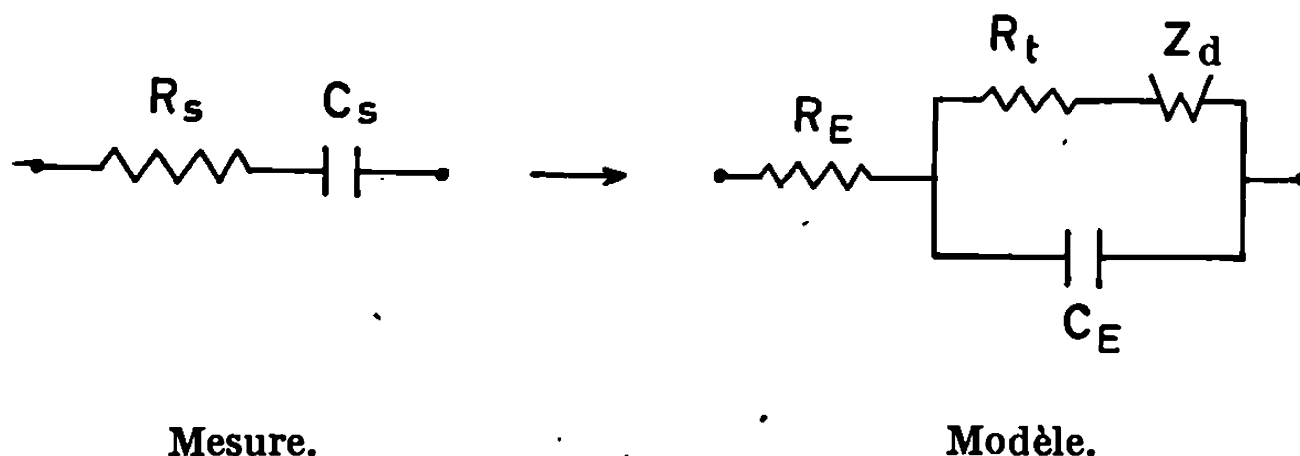
(4) J. Greenberg, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 940.
(5) R. E. Howard, *Ph. D. Thesis*, Oxford University, 1958.
(6) Y. K. Delimarskii, A. A. Kolotii et V. F. Gristchenko, *Ukr. Khim. Zh.*, 27, 1961, p. 760.
(7) J. Greenberg, D. E. Weber et L. H. Thaller, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2488.
(8) A. R. Allnatt et P. W. M. Jacobs, *Proc. Roy. Soc.*, A, 260, 1961, p. 350.
(9) A. R. Allnatt et A. V. Chadwick, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 2372.
(10) M. Shimiji et H. Hoshino, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 1155.
(11) M. Abraham, J. Dupuy, J. Guion et J. Brenet, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 125.
(12) P. W. M. Jacobs et J. W. Maycock, *Trans. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 165.
(13) A. Kvist et A. Lunden, *Z. Naturf.*, 199, 1964, p. 1058.
(14) J. Dupuy, *Thèse d'État*, Strasbourg, juin 1965.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps Solide, Faculté des Sciences, 1, rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination à partir des mesures d'impédance faradique de coefficients de diffusion, dans un domaine de fréquences où la diffusion ne contrôle pas exclusivement la vitesse de la réaction.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, MM. **Francis Perdu** et **Pierre Vennereau**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie les grandeurs mesurées de l'impédance d'une cellule dans le domaine expérimental des basses fréquences et on compare différentes représentations graphiques permettant de mettre en évidence les paramètres de diffusion. On montre les avantages présentés par l'une de ces représentations.

L'impédance d'une cellule électrochimique, lorsque seuls contribuent à la conduction les étapes de transfert de charges et de diffusion des espèces réagissant à une électrode ainsi que la charge et la décharge de la double couche, peut être représentée par le modèle électrique suivant [(1), (2)] :



Mesure. Modèle.

dans lequel :

R_s et C_s sont une résistance et une capacité, variables avec la fréquence, et représentent l'impédance mesurée de la cellule;

R_E est la résistance de l'électrolyte;

R_t est la résistance de transfert de charges à l'électrode;

C_E est la capacité de double couche;

Z_d est l'impédance représentative de la diffusion des espèces réagissantes.

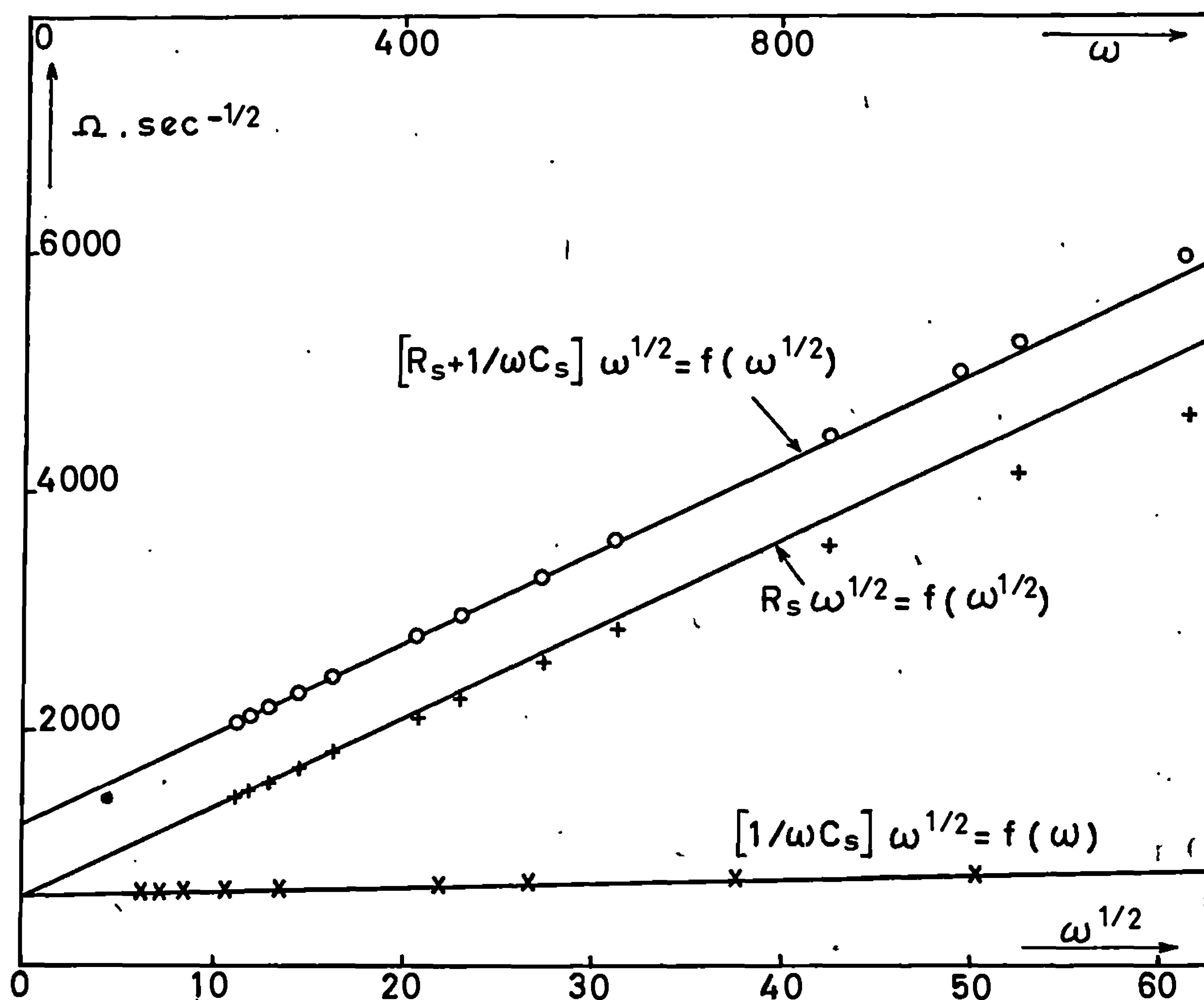
Si l'on soumet les électrodes, initialement à l'équilibre, à un signal sinusoïdal de pulsation ω, l'impédance de diffusion égale (3) :

$$Z_d = (1 - j)\,\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}, \tag{1}$$

avec $j = \sqrt{-1}$ et σ paramètre indépendant de la fréquence, mais fonction des concentrations C_{Ox} et C_{Red} des espèces réagissantes dans la solution ainsi que des coefficients de diffusion D_{Ox} et D_{Red} de ces espèces. Pour une électrode de surface S et pour un échange de n électrons au niveau de l'interphase :

$$\sigma = \frac{RT}{n_2 F_2 S\sqrt{2}}\left(\frac{1}{C_{Ox}\sqrt{D_{Ox}}} + \frac{1}{C_{Red}\sqrt{D_{Red}}}\right). \tag{2}$$

La détermination de σ dans des conditions opératoires déterminées et sa variation en fonction de la concentration des espèces réagissantes permet d'atteindre les coefficients de diffusion D_{Ox} et D_{Red}.



Détermination graphique de σ pour une solution contenant : $4{,}5.10^{-3}$ mole/l en $(Si\,W_{12}O_{40})^{4-}$ et $5{,}5.10^{-3}$ mole/l en $(Si\,W_{12}O_{40})^{5-}$.

Si l'on effectue un développement limité de R_s et de $1/\omega C_s$ pour les faibles valeurs de ω en tenant compte du modèle électrique, on a

$$(3)\qquad R_s - R_E = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + R_t - 2\sigma^2 C_E + 2\sigma C_E(\sigma^2 C_E - R_t)\,\omega^{\frac{1}{2}} + A\,\omega^{\frac{3}{2}} + f(\omega)$$

et

$$(4)\qquad \frac{1}{\omega C_s} = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - 2\sigma C_E(\sigma^2 C_E - R_t)\,\omega^{\frac{1}{2}} + B\omega + g(\omega),$$

équations que l'on peut écrire sous la forme

$$(5)\qquad R_s - R_E = \left(\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + R_t - 2\sigma^2 C_E\right)(1 + \varepsilon_r)$$

et

$$(6)\qquad \frac{1}{\omega C_s} = \left(\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - 2\sigma C_E(\sigma^2 C_E - R_t)\,\pi^{\frac{1}{2}}\right)(1 + \varepsilon_t).$$

Si l'on représente les variations de R_s et de $1/\omega C_s$ en fonction de $\omega^{-1/2}$, la pente des portions linéaires obtenues dans le domaine des basses fréquences est égale à σ (4).

Dans la pratique, la méthode de détermination est limitée par deux causes distinctes. Il a été montré [(5), (6)], d'une part, que l'équation (1) n'est plus valable pour les très basses fréquences. D'autre part, dans le domaine des plus basses fréquences expérimentales, le contrôle de la conduction par la diffusion n'est pas exclusif et on ne peut pas considérer comme négligeables dans un tel cas, les termes d'ordre supérieur des développements (3) et (4). Il sera donc prudent, avant toute interprétation, de représenter R_s en fonction de $1/\omega C_s$ et de déterminer le domaine des basses fréquences utilisables pour l'obtention de σ, ce domaine correspondant à une portion linéaire de pente unité.

Lorsque ces conditions ne sont pas remplies, σ peut tout de même être déterminé comme la valeur extrapolée à fréquence nulle des expressions $(R_s - R_E)\omega^{1/2}$ et $(1/\omega C_s)\omega^{1/2}$. La plus grande précision sera obtenue si cette extrapolation s'effectue à partir d'une variation linéaire, c'est-à-dire à partir d'une représentation $(R_s - R_E)\omega^{1/2}$ en fonction de $\omega^{1/2}$ ou $(1/\omega C_s)\omega^{1/2}$ en fonction de ω. Ce domaine linéaire est limité vers les hautes fréquences, par l'importance devant l'unité des termes ε_r ou ε_i qui, selon les valeurs relatives des différents paramètres cinétiques, donneront une indication favorable vers l'une ou l'autre des représentations.

D'une manière générale, il est encore plus intéressant de représenter, en fonction de $\omega^{1/2}$, l'expression $(R_s - R_E + 1/\omega C_s)\omega^{1/2}$. En effet, en considérant le développement :

$$(7) \qquad R_s - R_E + \frac{1}{\omega C_s} = 2\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + R_t - 2\sigma^2 C_E + C\omega + h(\omega)$$

ou

$$(8) \qquad R_s - R_E + \frac{1}{\omega C_s} = \left(2\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + R_t - 2\sigma^2 C_E\right)(1+\varepsilon),$$

il est visible qu'avec une telle représentation l'extrapolation à fréquence nulle conduit à une valeur double de σ, ce qui diminue de moitié l'erreur relative commise dans la détermination. D'autre part, l'influence des termes en $\omega^{1/2}$ qui figurent dans les expressions (3) et (4) se compensent dans l'équation (7), ce qui étend vers des fréquences plus élevées, le domaine linéaire favorable à l'extrapolation.

Il est possible enfin de définir ce domaine linéaire en prenant pour pente de variation la valeur $R_t - 2\sigma^2 C_E$ extrapolée à fréquence nulle des variations de $R_s - R_E - 1/\omega C_s$ en fonction de $\omega^{1/2}$.

La valeur de σ est donc obtenue plus facilement, et avec une meilleure précision, à partir d'une représentation de $(R_s - R_E + 1/\omega C_s)\omega^{1/2}$ en fonction de $\omega^{1/2}$, sauf dans le cas où $R_t = \sigma^2 C_E$ qui annule dans les équa-

tions (3) et (4) le terme en $\omega^{1/2}$ et apporte un avantage au mode de représentation $(R_s - R_E)\omega^{1/2}$ en fonction de $\omega^{1/2}$.

Nous avons comparé dans un même tableau, les valeurs de ε_r, ε_i et ε pour différents ω et des rapports variés $R_t/\sigma_2 C_E$. On constate que le domaine linéaire favorable à l'extrapolation croît avec le courant d'échange et qu'en général, ε est inférieur à ε_r ou ε_i.

		$R_t = 0$.	$R_t = \sigma^2 C_E$.	$R_t = 100\sigma^2 C_E$.
$\sigma C_E \omega^{\frac{1}{2}} = 0{,}01$	ε_r.....	2.10^{-4}	$1{,}0.10^{-6}$	$-1{,}0.10^{-2}$
	ε_i.....	4.10^{-6}	$-9{,}9.10^{-7}$	$8{,}9.10^{-3}$
	ε......	2.10^{-6}	$-4{,}9.10^{-7}$	$2{,}9.10^{-2}$
$\sigma C_E \omega^{\frac{1}{2}} = 0{,}05$	ε_r.....	$5{,}5.10^{-3}$	$6{,}2.10^{-6}$	$-1{,}8.10^{-1}$
	ε_i.....	$4{,}8.10^{-4}$	$-1{,}2.10^{-4}$	$5{,}3.10^{-1}$
	ε......	$2{,}4.10^{-4}$	$-5{,}8.10^{-5}$	$7{,}5.10^{-2}$
$\sigma C_E \omega^{\frac{1}{2}} = 0{,}10$	ε_r.....	$2{,}5.10^{-2}$	$1{,}0.10^{-4}$	$-5{,}8.10^{-1}$
	ε_i.....	$3{,}7.10^{-3}$	$-9{,}0.10^{-4}$	$8{,}3.10^{-1}$
	ε......	$1{,}8.10^{-3}$	$-4{,}3.10^{-4}$	$-1{,}5.10^{-1}$

Nous avons appliqué les différents modes de représentation proposés à la recherche des coefficients de diffusion de l'anion silico-12-tungstique et de sa première forme réduite. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux que nous avons déterminés à l'aide de méthodes différentes [7]. La figure montre une des représentations graphiques les plus défavorables, puisque correspondant à un rapport $R_t/\sigma^2 C_E$ voisin de 100.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) J. E. B. RANDLES, *Disc. Faraday Soc.*, 1, 1947, p. 11.
(2) D. C. GRAHAME, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 1952, p. 370 C.
(3) E. WARBURG, *Amer. Physik*, 67, 1899, p. 493 et 6, 1901, p. 125.
(4) K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, 1961.
(5) D. SCHUHMANN, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 624.
(6) I. EPELBOIN, M. KEDDAM et J. C. LESTRADE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1110.
(7) A. M. BATICLE, F. PERDU et P. VENNEREAU, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 365.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Propriétés d'échange de* H^+ *dans le tétrahydrofuranne rendu conducteur par le tétraphénylborure de sodium en présence de couples échangeurs de protons du type* RH/R^-Na^+, *où* RH *est un acide plus faible que l'eau solvatée.* Note (*) de MM. **Claude Chevrot**, **Jacques Périchon** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le solvant tétrahydrofuranne rendu conducteur par le tétraphénylborure de sodium, on démontre que le système oxydoréducteur H^+/H_2 est indicateur du pH du milieu en présence de couples échangeurs très faibles de protons.

Le potentiel à courant nul pris par une électrode à hydrogène plongeant dans de tels milieux permet donc la détermination des pK apparents de quelques acides extrêmement faibles. Les résultats obtenus conduisent à la prévision quantitative de réactions de métallation par les réactifs basiques en milieu tétrahydrofuranne.

Nous avons montré que dans le tétrahydrofuranne (THF) rendu conducteur ionique par divers électrolytes indifférents, le couple oxydoréducteur $H^+/H_2\nearrow$ se comportait réversiblement en milieu d'acidité tamponnée à une électrode de platine platiné, quel que soit le couple échangeur de protons employé pour fixer le pH des solutions [(1), (2), (3)]. En particulier, nous avons récemment rendu compte des premiers résultats obtenus en présence de perchlorates $ClO_4M(M^+ = Na^+, Li^+$ ou $NBu_4^+)$ jouant le rôle d'électrolytes indifférents (3).

Nous décrivons dans le présent travail, les résultats de l'étude du fonctionnement de l'électrode à hydrogène en présence de couples échangeurs de protons dont l'acide est plus faible que l'eau solvatée, le tétraphénylborure de sodium $[B(C_6H_5)_4]Na$ jouant le rôle de sel indifférent.

Cet électrolyte possède par rapport aux divers perchlorates étudiés, l'avantage d'être beaucoup moins hygroscopique et plus dissocié dans le solvant THF [(4), (5)].

Nous avons utilisé les bases organo-sodées butyl-sodium (BuNa) et phényl-sodium (C_6H_5Na) conjuguées d'acides très faibles (butane, benzène), bien que très peu solubles dans le THF, pour la préparation dans ce solvant, de bases conjuguées R^-Na^+ d'un certain nombre d'acides RH plus faibles que l'eau solvatée. En pratique, l'action du butyl-sodium (ou de C_6H_5Na) sur RH conduit à la formation de R^-Na^+ selon le processus suivant : BuNa ajouté progressivement dans le solvant en présence de tétraphénylborure de sodium et d'un acide très faible RH réagit d'abord sur les traces d'eau solvatée contenues dans le milieu réactionnel avec formation de soude extrêmement peu soluble. Si l'eau est en excès par rapport à la quantité de BuNa ajouté, H_2O et NaOH formée constituent un système acide-base; ce couple définit alors les propriétés d'oxydoréduction du couple H^+/H_2 à la valeur de potentiel correspondant à pH 22 [(2), (3)]. Dès que BuNa est en excès par rapport à la quantité d'eau initialement

présente, il réagit avec RH pour former $R^{-}Na^{+}$ et du butane (ou du benzène si c'est le phényl-sodium qui a été employé) :



$$\text{BuNa} + \text{RH} \rightleftharpoons \text{BuH} + \text{RNa}$$

L'équilibre traduisant la réaction peut être considéré comme totalement déplacé vers la droite dans le cas des acides RH étudiés jusqu'ici.

Nous avons suivi cette succession de réactions par le tracé de courbes intensité-potentiel à une électrode de platine platiné en présence d'hydrogène à saturation.

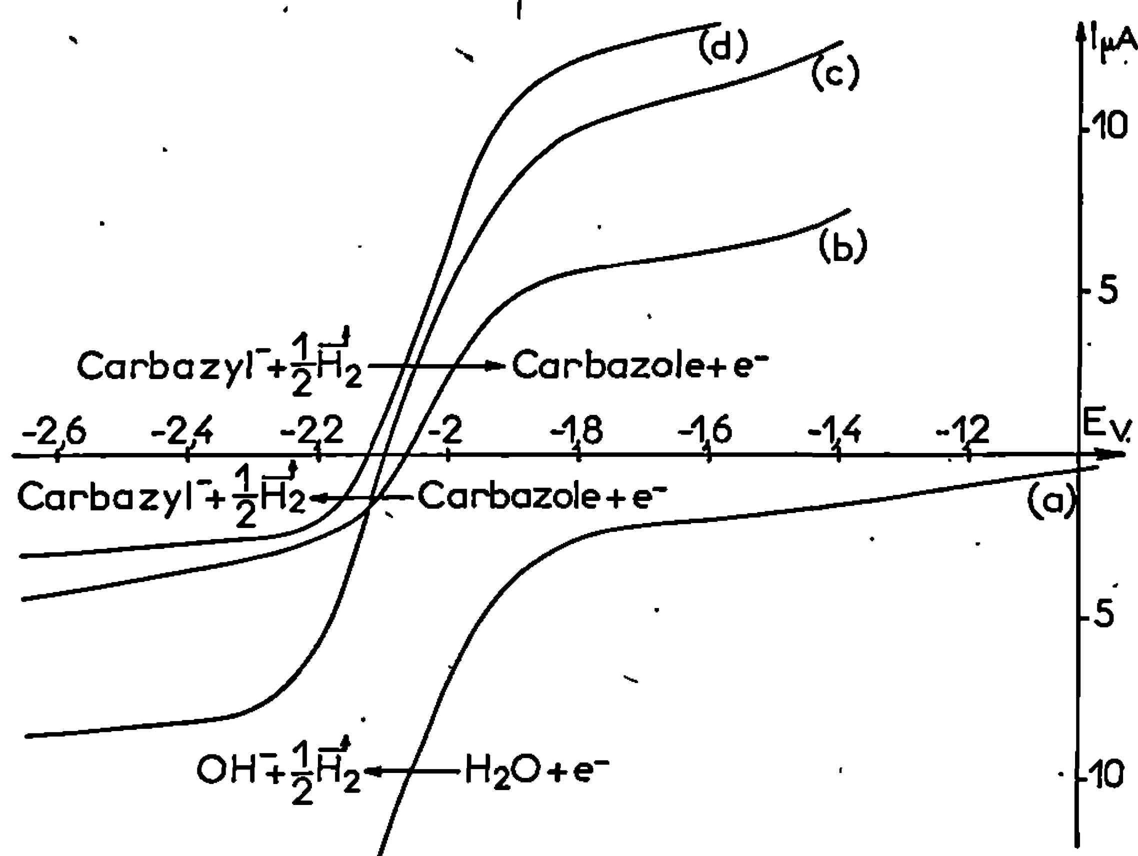


Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel d'oxydoréduction à une électrode de platine platiné de solutions de tétrahydrofuranne rendues conductrices par $NaB\varphi_4$ 10^{-1} M.l^{-1} et en présence :

(*a*) d'hydrogène à saturation;
(*b*) d'hydrogène à saturation, de 10^{-2} M en BuNa et de 3.10^{-3} M en carbazole;
(*c*) d'hydrogène à saturation, de 10^{-2} M en BuNa et de 6.10^{-3} M en carbazole;
(*d*) d'hydrogène à saturation, de $1,3.10^{-2}$ M en BuNa et de 6.10^{-3} M en carbazole.

L'action de BuNa sur le carbazole est représentée sur la figure 1. On voit apparaître notamment (courbes *b*, *c* et *d*) les propriétés du système oxydoréducteur H^{+}/H_2 en présence du couple acide-base carbazole/carbazyl-sodium. La vague d'oxydation correspond à l'oxydation de l'hydrogène en présence de carbazyl-sodium et la hauteur du palier de diffusion de cette vague est limitée par la concentration de ce dernier composé. La vague de réduction peut être attribuée à la réduction du proton associé à l'ion carbazyl⁻; l'augmentation de la concentration du carbazole en solution se traduit par un accroissement proportionnel de la hauteur du palier de diffusion de la vague de réduction. Enfin, le potentiel à courant nul du système, caractéristique des propriétés oxydoréductrices du couple H^{+}/H_2 en présence du tampon étudié, augmente lorsque le rapport de la concentration en carbazyl-sodium sur la concentration en carbazole diminue.

On doit noter ici que ce système fixe le potentiel de l'électrode à hydrogène à une valeur proche du potentiel obtenu en présence du couple $H_2O/OH^- Na^+$; il n'est donc pas possible de séparer les vagues d'oxydation de l'hydrogène en présence de chacune des deux bases NaOH et carbazylsodium.

L'étude d'autres couples échangeurs de H^+ très faibles a conduit à des résultats identiques. Par exemple, la figure 2 se rapporte au comportement de l'électrode à hydrogène en présence du couple triphénylméthane/triphénylméthylsodium.

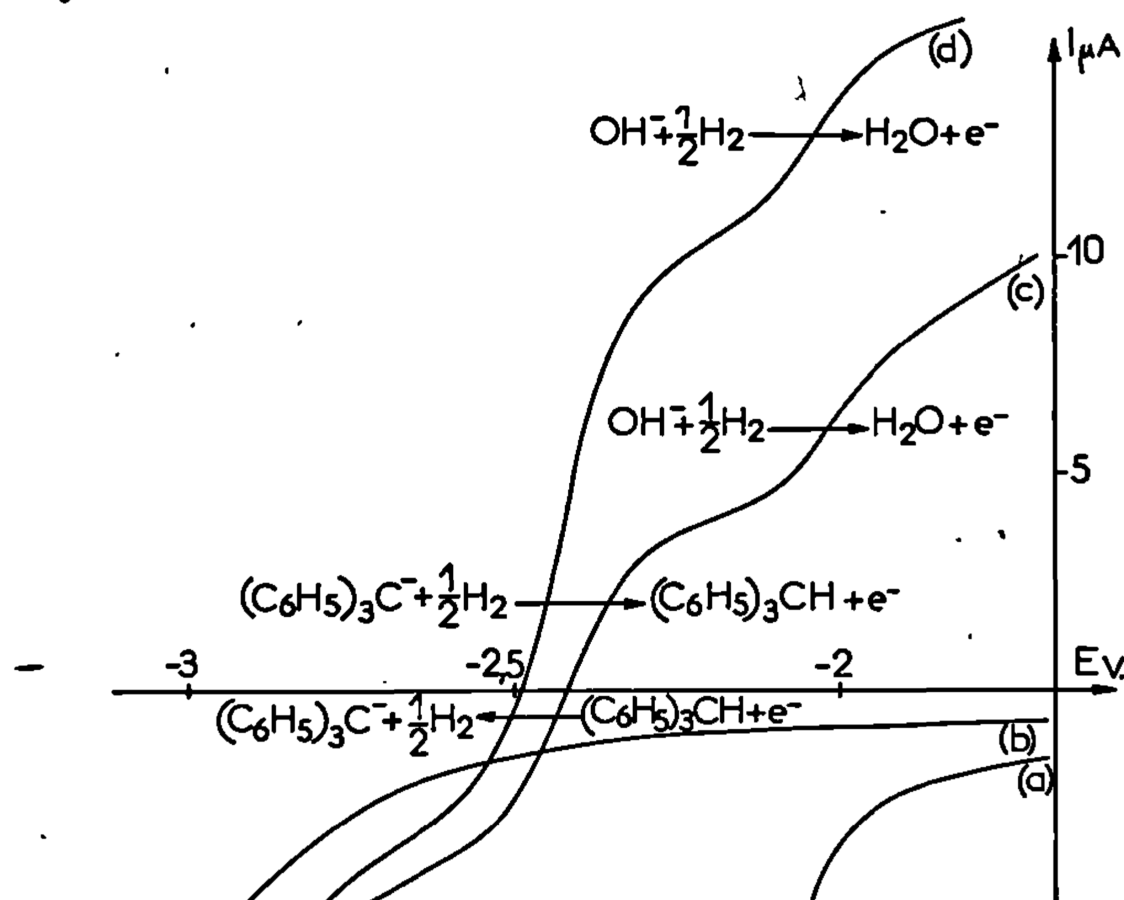


Fig. 2. — Courbes intensité-potentiel d'oxydo-réduction à une électrode de platine platiné, de solutions de tétrahydrofuranne rendues conductrices par $NaB\varphi_4$ 10^{-1} M.l^{-1} en présence de :

(*a*) solvant pur;
(*b*) de 10^{-2} M en triphénylméthane et de $1,5.10^{-2}$ M en BuNa;
(*c*) de 10^{-2} M en triphénylméthane de $1,5.10^{-2}$ M en BuNa et d'hydrogène à saturation;
(*d*) de 10^{-2} M en triphénylméthane, de 2.10^{-2} M en BuNa et d'hydrogène à saturation.

Nous avons ainsi déterminé les pK apparents de plusieurs couples échangeurs de protons. Les résultats sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

pK apparent de divers acides faibles RH *en présence de* $B\varphi_4Na$ 10^{-1} M.l^{-1}.

Acide RH.	pK app. en présence de $B\varphi_4Na$ 10^{-1} M.
Eau	22 ± 1
Carbazole	24 ± 1
Alcool butylique primaire	25 ± 1
» » tertiaire	26,5 ± 1
Fluorène	28 ± 1
Triphénylméthane	30 ± 1
Méthyl-2 pyridine	33 ± 1
Ammoniac	35 ± 1
Diméthylsulfoxyde	36 ± 1

A l'aide de ces résultats, il est possible de prévoir quantitativement les conditions de formation de bases très faibles telles que les composés carbanioniques, par exemple au cours de réactions de métallation.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) J. Périchon et R. Buvet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3255.

(2) J. Périchon et R. Buvet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3697.

(3) C. Chevrot, J. Périchon et R. Buvet, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1269.

(4) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid et M. Szwarc, *J. Chem. Phys.*, 69, 1965, p. 608.

(5) R. L. Kay, B. J. Habs et G. P. Cunninohans, *J. Chem. Phys.*, 71, 1967, p. 3925.

(*Laboratoire d'Énergétique électrochimique,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Les propriétés électrochimiques des composés oxygénés de l'azote en milieux organiques. Cas du système* NO_2-NO_2^+. Note (*) de MM. **Georges Cauquis** et **Denis Serve**, transmise par M. Louis Néel.

Au sein du nitrométhane, l'oxyde NO_2 s'oxyde sur électrode de platine en l'ion nitronium NO_2^+ avec lequel il forme un système oxydoréducteur moyennement rapide. Le dimère N_2O_4 se réduit dans les mêmes conditions en se comportant comme l'association $NO^+NO_3^-$. Les réactions d'hydrolyse qui compliquent ces réactions électrochimiques du fait de la présence de l'eau résiduelle sont analysées.

Nous avons décrit dans une Note précédente [1] les propriétés électrochimiques que présente le couple NO-NO^+ à l'électrode tournante de platine poli, au sein du nitrométhane.

Poursuivant notre étude des propriétés électrochimiques des dérivés oxygénés de l'azote [2] au sein de ce solvant [3], nous donnons ici quelques résultats relatifs au système NO_2 (ou N_2O_4)-NO_2^+. L'électrochimie de l'ion NO_2^+ n'a donné lieu qu'à deux études par voltampérométrie relatives au milieu sulfurique concentré [[4], [5]]. Quant au bioxyde d'azote NO_2, il n'a été étudié dans cette optique qu'en milieux nitrates alcalins [6] ou alcalinoterreux [7] fondus ou dans l'acide nitrique pur [8]. En milieu sulfurique concentré, il est transformé rapidement en NO_2^+ [4].

Le dioxyde d'azote NO_2 préalablement purifié par distillation sous oxygène se dissout dans le nitrométhane 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium en donnant une solution jaune. Cette solution, maintenue sous atmosphère d'argon, présente à l'électrode de platine tournante une vague anodique ($E_{1/2}=1,64$ V) [9] et trois vagues cathodiques ($E_{1/2}=1,12$, 0,10 et $-0,40$ V).

La vague anodique et la première vague cathodique correspondent respectivement à l'oxydation du dioxyde NO_2 et à la réduction du dimère N_2O_4 qui sont en équilibre. Cette attribution est justifiée, en particulier, par une étude de l'influence de la température. C'est ainsi qu'à -25°C, aucune vague anodique ne subsiste, la solution devenue incolore ne contenant plus de monomère NO_2. En fait, il est possible que la vague cathodique attribuée au dimère résulte aussi, en partie, de la réduction de l'espèce NO_2 [10].

On sait, sur la base de mesures conductimétriques [11], qu'au sein du nitrométhane anhydre, le dimère N_2O_4 est faiblement dissocié selon l'équilibre



$$N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-.$$

Ce type d'ionisation est en accord avec le résultat d'une réduction effectuée au potentiel contrôlé de 0,90 V. On peut en effet enregistrer au cours de l'électrolyse une courbe voltampérométrique mixte correspondant à la réaction réversible lente



$$N_2O_4 + e \rightleftharpoons NO + NO_3^-$$

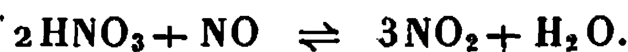
tandis qu'en fin d'électrolyse et après élimination du gaz NO par barbotage d'argon, seule demeure la vague d'oxydation des ions nitrates [2]. Un dosage ampérométrique de ces derniers, réalisé en ajoutant une solution de perchlorate de lithium dans le nitrométhane qui précipite quantitativement le nitrate de lithium insoluble, permet de montrer, par comparaison avec le résultat d'une coulométrie effectuée pendant l'électrolyse, que la libération de ces ions nitrates consomme bien un électron par molécule de dimère N_2O_4.

Les deux dernières vagues cathodiques des solutions du gaz NO_2 sont à attribuer, par ordre décroissant de leurs potentiels de demi-vague, aux acides HNO_3 et HNO_2 qui résultent de l'hydrolyse du dimère N_2O_4 par l'eau résiduelle selon la réaction globale [12]



$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

à laquelle vient d'ailleurs se superposer la dismutation de l'acide nitreux que nous avons déjà observée à propos du couple $NO\text{-}NO^+$ [1]. Au cours des réductions effectuées à 0,90 V, la vague cathodique de l'acide nitrique diminue, bien que son potentiel de demi-vague soit de 0,10 V. Ce résultat peut s'expliquer par une réduction de cet acide par l'oxyde NO libéré par l'électrolyse [13] et réagissant selon



$$2HNO_3 + NO \rightleftharpoons 3NO_2 + H_2O.$$

Par le fait qu'elle régénère de l'oxyde NO_2, cette réaction permet d'expliquer en outre que les courbes $\log i = f(t)$ enregistrées au cours des réductions à 0,90 V ne soient pas rectilignes.

Pour en revenir à la vague anodique présentée par les solutions de l'oxyde NO_2, son attribution à une réaction d'oxydation du type réversible



$$NO_2 - e \rightleftharpoons NO_2^+$$

découle des résultats de la voltamétrie cyclique, de ceux des électrolyses à potentiel contrôlé et de l'étude des solutions des sels NO_2BF_4 et NO_2ClO_4. C'est ainsi qu'une solution du gaz NO_2 ou de sel NO_2BF_4 présentent en voltamétrie cyclique un ensemble de pics anodique et cathodique caractéristique d'un système oxydoréducteur moyennement rapide ($\Delta E_p = 0{,}120$ V).

En outre, l'oxydation d'une solution de l'oxyde NO_2 au potentiel de 1,80 V fournit une solution incolore qui possède la vague cathodique sigmoïde caractéristique de l'ion NO_2^+ dont le potentiel de demi-vague est de 1,60 V.

En réalité, l'étude des propriétés électrochimiques des solutions des sels de nitronium 2 à 5.10^{-3} M est singulièrement complexe du fait des réactions d'hydrolyse produites par l'eau résiduelle.

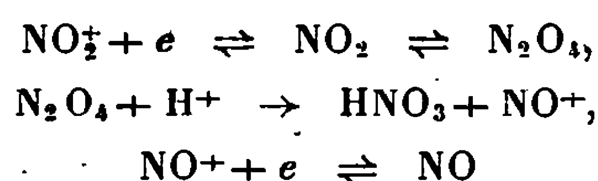
Si l'hydrolyse d'une solution de perchlorate de nitronium est *complète*, par exemple à la suite d'une addition volontaire d'eau, on ne relève sur la courbe voltampérométrique que les seules réductions des acides perchlorique et nitrique ($E_{1/2}$ = 0,55 et 0,10 V) résultant de la réaction globale



$$NO_2ClO_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HClO_4$$

et dont la présence en concentrations sensiblement égales est confirmée par un dosage par la base diphénylguanidine ([3]).

En revanche, les courbes voltampérométriques des solutions *partiellement* hydrolysées sont d'une interprétation beaucoup plus délicate du fait de la participation des protons issus de cette hydrolyse à la réduction des espèces azotées présentes. C'est ainsi que pour certaines concentrations en acide fort $HClO_4$ et en ion NO_2^+, on constate que la vague de réduction de ce dernier est anormalement élevée et qu'elle subit une diminution brutale de son intensité à un potentiel qui correspond au pied de la vague de réduction de l'acide $HClO_4$. Ce dernier fait et diverses observations relatives, en particulier, au comportement électrochimique de la solution lorsqu'on l'acidifie volontairement, nous incitent à penser que la réduction de l'ion NO_2^+ s'effectue alors selon un processus de type E. C. E. ([14]) :



$$NO_2^+ + e \rightleftharpoons NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4,$$
$$N_2O_4 + H^+ \rightarrow HNO_3 + NO^+,$$
$$NO^+ + e \rightleftharpoons NO$$

auquel se superpose une réaction qui régénère l'ion NO^+ :



$$HNO_3 + 2NO + 3H^+ \rightarrow 3NO^+ + 2H_2O$$

et qui contribue ainsi à fournir des courbes voltampérométriques anormalement élevées et des coulométries qui sont de plusieurs électrons par ion NO_2^+. Ce mécanisme, qui fait intervenir l'aspect autocatalytique que possède la réduction de l'ion NO^+ en présence d'acide nitrique et qui fut observé par Masek à propos du milieu acide sulfurique ([5]), explique bien que des solutions de sels de nitronium acides et partiellement hydrolysées fournissent une courbe voltampérométrique dont l'intensité de palier suggère de façon erronée qu'elles contiennent encore de fortes concen-

trations de l'ion NO_2^+. L'apparente différence de sensibilité existant entre méthodes électrochimiques et méthodes spectroscopiques que nous avons déjà soulignée ([2]) trouve là son explication.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

([1]) G. CAUQUIS et D. SERVE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1591.
([2]) *Voir* l'étude des propriétés de l'ion nitrate dans : G. CAUQUIS et D. SERVE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1516.
([3]) G. CAUQUIS et D. SERVE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 302.
([4]) L. E. TOPOL, R. A. OSTERYOUNG et J. H. CHRISTIE, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 861.
([5]) J. MASEK et H. PRZEWLOCKA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 3233.
([6]) L. E. TOPOL, R. A. OSTERYOUNG et J. H. CHRISTIE, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 2857.
([7]) R. P. COURGNAUD et B. TREMILLON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 758.
([8]) W. H. LEE et D. J. MILLEN, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2248.
([9]) Comme dans les études précédentes, les potentiels sont repérés par rapport à l'électrode de comparaison Ag/AgCl ([3]).
([10]) En réalité, cette réduction de NO_2 fait intervenir les protons présents dans le milieu.
([11]) C. C. ADDISON, N. HODGE et J. LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2631.
([12]) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*. Masson et Cie, Paris, 10, 1956, p. 384.
([13]) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 10, 1956, p. 506.
([14]) Le potentiel de demi-vague de l'ion NO^+, égal à 1,57 V ([1]), est voisin de celui de NO_2^+ et autorise par conséquent cette réduction simultanée des deux espèces.

(*Laboratoire d'Électrochimie organique et analytique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du β-fluorostyrène et propriétés du polymère.* Note (*) de M. **Jacques Parrod** et Mme **Christiane Hugelin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le β-fluorostyrène se polymérise en émulsion sous l'influence du peroxyde de benzoyle, et donne ainsi un produit de masse moléculaire moyenne de 35 000. Après fractionnement, nous avons établi la loi de viscosité de ce polymère dans le chloroforme et déterminé ses dimensions non perturbées. Il a la propriété de libérer quantitativement l'acide fluorhydrique dans un intervalle étroit de température (200-210°C), donnant ainsi un polyphénylacétylène.

Le but de ce travail était surtout d'étudier la défluorhydratation du poly-β-fluorostyrène, et le produit qui en résulte. Il doit se rapprocher par sa structure de ceux que l'on obtient en pyrolysant le poly-α-fluoro-styrène (1), en polymérisant le phénylacétylène, ou en employant d'autres moyens (2).

Préparation du β-fluorostyrène. — Nous avons présenté le β-fluorostyrène en suivant la méthode décrite par E. Elkik (3), dont la phase finale est la décarboxylation de l'acide α-fluorocinnamique. Le produit obtenu est pur à 99,3 % d'après les résultats de la chromatographie en phase gazeuse.

Polymérisation du β-fluorostyrène. — Contrairement aux indications trouvées dans la littérature (4), des essais d'amorçage par des acides de Lewis, tels que BF_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$, ont été négatifs. En présence de butyl-lithium, dans du toluène, une coloration apparaît vers 50°C, mais finalement, le monomère peut être récupéré presque intégralement.

La polymérisation radicalaire en émulsion nous a, au contraire, donné des résultats satisfaisants. D'ailleurs, cette méthode semble convenir à beaucoup de monomères fluorés. Elle évite la formation d'un dimère stable et l'altération du polymère par perte d'acide fluorhydrique. Cette technique avait été employée avec succès pour l'α-fluorostyrène (1), pour l'α, β, β'-trifluorostyrène (5), pour une série de monomères fluorés (6).

Les essais effectués sur divers systèmes émulsifiés fournissent un polymère insoluble dans le méthanol, contenant la quantité théorique de fluor et dont la masse moléculaire moyenne est 35 000. Les meilleurs rendements ne sont pas obtenus avec un promoteur soluble dans l'eau, comme le persulfate de potassium, préconisé dans le cas des monomères cités plus haut [(1), (5), (6)], mais avec le peroxyde de benzoyle ou l'azoisobutyronitrile, solubles seulement en milieu organique. On ne se trouve donc pas devant une polymérisation en émulsion typique. Des rendements de 85 % en 24 h, ont été obtenus à 60°C avec le système suivant :

oléate de sodium : 0,29 g (95.10^{-3} moles.l^{-1});

monomère : 1,23 g (1 mole.l^{-1});

peroxyde de benzoyle : 0,073 g (3.10^{-2} moles.l^{-1})

pour 10 cm³ d'eau contenant 0,7 cm³ de tampon (« titrisol Merck », pH 9, pour 500 cm³).

Les résultats d'opérations effectuées à diverses concentrations en promoteur mettent en évidence une accélération du phénomène aux taux de conversion supérieure à 25-30 %; la masse moléculaire du polymère augmente simultanément de plus de 50 %. Or, la solubilité du poly-β-fluorostyrène dans le monomère n'est pas très grande (1 g dans 3,5 g); on se trouve donc dans des conditions favorables à l'effet gel. En supposant que la polymérisation se produise en fait dans des gouttelettes de monomère en suspension, dès que la conversion atteint 22 % les chaînes radicalaires précipitent en s'enroulant sur elles-mêmes, mêlées de chaînes désactivées, d'où un ralentissement de plus en plus marqué de la vitesse de terminaison.

Le polymère précipite lorsqu'on verse l'émulsion dans 10 fois son volume de méthanol acidifié par l'acide chrlorhydrique. C'est une poudre blanche qui se ramollit vers 200°C. Son spectre infrarouge enregistré à partir de films sur chlorure de sodium correspond dans tous ses détails à la structure attendue $(-CH(C_6H_5)-CHF-)_n$.

Analyse : C_8H_7F, calculé %, C 78,66; H 5,78; F 15,56; trouvé %, C 78,78; H 6,06; F 15,05.

Étude du polymère en solution. — Le polymère a été fractionné en utilisant le couple chloroforme-méthanol; les masses moléculaires des fractions recueillies vont de 28 000 à 220 000. (Des aggrégats se forment dans d'autres solvants moins volatils que le chloroforme, comme le benzène et le THF.) Des mesures de diffusion de la lumière et de viscosité intrinsèque, réalisées à 25°C sur des solutions de ces fractions dans le chloroforme, nous ont permis d'établir la loi de viscosité

$$[\eta] = 0,473 . M^{0,554}, \qquad \text{avec} \quad \frac{dn}{dc} = 0,133.$$

La connaissance de M et $[\eta]$ relatifs à chaque fraction conduit à celle de la longueur b de l'élément statistique du poly-β-fluorostyrène. En s'appuyant sur la relation de Stockmayer-Fixman ([7]) :

$$[\eta] M^{-\frac{1}{2}} = K_0 + 0,51 B \Phi_0 M^{\frac{1}{2}}$$

on porte sur un diagramme $[\eta] M^{-1/2}$ en fonction de $M^{1/2}$. Les poids représentatifs s'alignent bien, ce qui donne graphiquement K_0. La quantité K_0 exprime les interactions à courte distance dans la molécule, elle est reliée à la longueur b de l'élément statistique par la relation

$$b = \left(\frac{K_0}{\Phi_0}\right)^{\frac{2}{3}} m,$$

Φ_0 étant la constante de Flory $(2,7.10^{21})$ et m la masse du motif monomère. Nous avons trouvé : $K_0 = 75,7.10^{-5}$, d'où $b = 7,30$ Å, valeur nettement différente de celle qui correspond au polystyrène (6,71 à 6,77 Å). Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor sur le

squelette accroît la rigidité de la chaîne par son encombrement et surtout par l'effet de répulsion entre les atomes de fluor très électronégatifs et les groupements phényles voisins.

DÉGRADATION THERMIQUE. — Pour mettre en évidence le dégagement d'acide fluorhydrique lorsque le polymère est chauffé dans un courant d'argon, à des températures échelonnées de 185 à 233°C, on fait barboter le gaz dans une solution du complexe alizarine-zirconium. Celle-ci vire du violet au jaune clair, ce qui caractérise l'apparition d'ions F^-.

Une étude précise, conduite à l'aide d'une thermobalance Stanton, confirme les observations ci-dessus. Au-delà de 180°C, la décomposition s'amorce et se poursuit jusqu'à un palier. Entre 200 et 210°C, la position de ce palier correspond sensiblement au poids d'acide fluorhydrique susceptible de se dégager, au total : 18 % (théorie : 16,8 %). Dans le cas du poly-α-fluorostyrène, ce phénomène a lieu dans l'intervalle 225-235°C (1).

Le résidu est brun rouge, vitreux. Il contient moins de 0,4 % de fluor; sa composition est pratiquement celle du motif élémentaire $—CH{=}C(C_6H_5)—$.

Analyse : C_8H_6, calculé %, C 94,08; H 5,92; trouvé %, 93,32; H 6,25.

Il est soluble dans l'acétone, partiellement dans le benzène et le chloroforme, ces solutions donnent un précipité brun orangé dans le méthanol. Le spectre ultraviolet dans le chloroforme présente un maximum à 320 mμ. Le spectre infrarouge est semblable à celui du polystyrène, sauf un pic assez intense à 1600 cm^{-1} dû aux doubles liaisons conjuguées. Entre 1200 et 1000 cm^{-1}, l'absorption large et assez intense du poly-β-fluorostyrène a disparu, ainsi que le pic à 1080 cm^{-1}, ce qui confirme l'élimination du fluor.

Chauffé à température constante entre 190 et 300°C, le polymère subit une perte de poids proportionnelle au temps, du moins au début; la vitesse initiale du phénomène ainsi bien déterminée, obéit à la loi d'Arrhénius : $V = Ae^{-E/KT}$. Nous avons trouvé pour l'intervalle de température indiqué plus haut : $E = 18,2$ kcal.mole^{-1}.

Une étude plus approfondie du produit de pyrolyse est en cours.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) K. MATSUDA, J. A. SEDLAK, J. S. NOLAND et G. G. GLETSCHER, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 4015.

(2) I. M. PAUSHKIN et S. A. NIZOVA, *J. Polymer Sc.*, A-2 (6), 1964, p. 2783.

(3) E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1569.

(4) F. BERGMANN, A. KALMUS et E. BREUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4540; *Israëli*, 10.900, July 2 1959.

(5) M. PROBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 968; D. I. LIVINGSTONE, P. M. KAMATH et R. S. CORLEY, *J. Polymer Sc.*, 20, 1956, p. 485.

(6) GANTMAKHER et SPIRIN, *Vysokomol. Soedin*, 1, 1959, p. 1526.

(7) W. H. STOCKMAYER et M. FIXMAN, *J. Polymer Sc.*, C-1, 1963, p. 137.

*(Centre de Recherches sur les Macromolécules,
C. N. R. S., 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)*

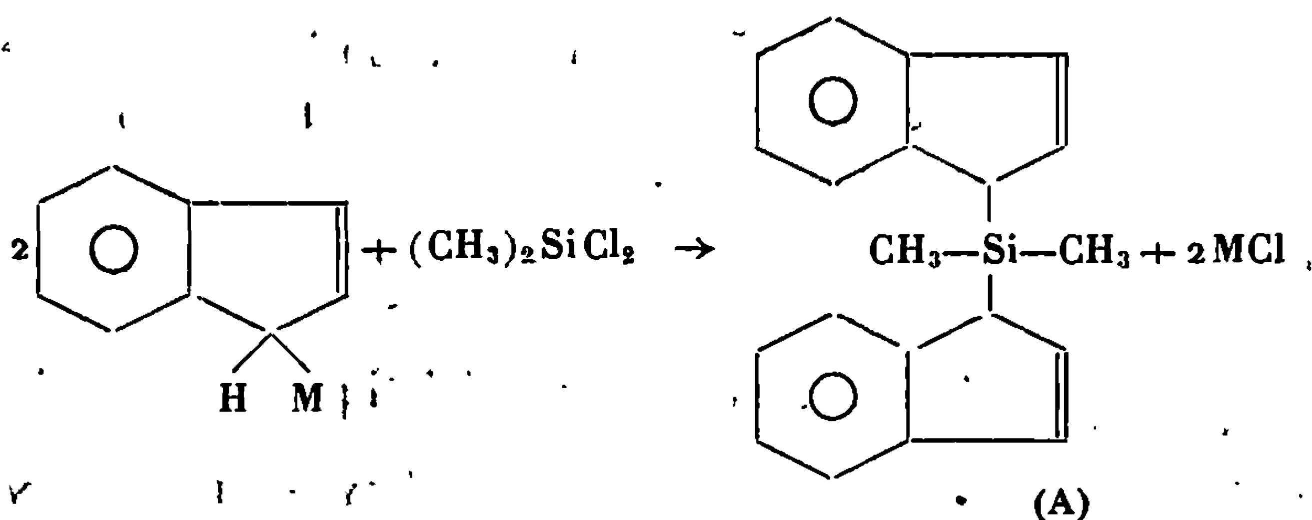
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et polymérisation cationique du diméthyl di-(indényl-1.1') silane.* Note (*) de MM. **Ernest Maréchal** et **Jean-Pierre Tortai**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diméthyl di-(indényl-1.1') silane a été préparé et polymérisé cationiquement. Les polymères solubles obtenus sont généralement de masse moléculaire peu élevée, mais ils deviennent très rapidement insolubles par réticulation.

Il existe relativement peu de monomères renfermant des hétéroatomes autres que l'oxygène, le soufre ou l'azote qui aient été polymérisés cationiquement. Nous avons entrepris l'étude de la polymérisation cationique de monomères renfermant des atomes de divers métaux (silicium, mercure, étain). Les résultats exposés ci-dessous concernent le diméthyl di-(indényl-1.1') silane dont la structure rappelle celle des bi-(indényl-1.1') alcanes étudiés précédemment.

1. Préparation du monomère. — En 1961 Sommer et Marans ([1]) ont annoncé la préparation du diméthyl di-(indényl-1.1') silane (A). Ils ont obtenu un liquide d'indice n_D^{25} 1,6110. En reprenant les travaux de ces auteurs, nous avons montré que ce liquide est en fait un mélange d'isomères. Nous en avons séparé le composé A qui est un solide dont la structure a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire.

Le diméthyl di-(indényl-1.1') silane est préparé suivant l'équation de réaction ci-dessous :



avec M = Li ou MgBr

Sommer et Marans ont fait cette réaction à 90°C. Nous avons opéré à des températures beaucoup plus basses : entre — 10 et — 5°C dans le cas du dérivé lithié, au reflux de l'éther dans le cas du magnésien.

1° *Préparation à partir de l'indényl-lithium.* — Plusieurs auteurs préparent l'indényl-lithium à partir du phényl-lithium. Nous l'avons préparé comme Sommer et Marans ([1]) à partir du butyl-lithium, mais contrairement à ces auteurs nous avons opéré dans l'éther et non dans le pentane.

Dans un réacteur muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'une arrivée d'argon sec, on prépare ([2]) une demi-mole de butyl-lithium dans 400 ml d'éther anhydre. On refroidit le tout à — 20°C environ. On verse ensuite goutte à goutte une demi-mole (58 g) d'indène en solution dans 100 ml d'éther anhydre, en maintenant la température constante. On réchauffe ensuite à — 10°C et, en maintenant cette température, on introduit goutte à goutte 0,25 mole (32,2 g) de diméthyldichlorosilane en solution dans 100 ml d'éther anhydre. Après hydrolyse, décantation et séchage de la phase organique, l'éther est chassé sous vide, à température ambiante. Le diméthyl di-(indényl-1.1') silane précipite, il est recristallisé dans l'éther anhydre à la température du mélange carboglace-acétone.

Rdt 25 % (calculé à partir de l'indène). F 92°C.

Analyse : $C_{20}H_{20}Si$, calculé %, C 83,33; H 6,94; Si 9,73; trouvé %, C 83,0; H 7,0; Si 9,7.

Masse molaire : calculée, 288; trouvée, 290.

2° *Préparation à partir du bromo-1-indényl-magnésium.* — Le bromo-1-indényl-magnésium a été préparé selon Courtot [([3]), ([4])]. La condensation avec le diméthyldichlorosilane est faite au reflux de l'éther. Le rendement ne dépasse pas 10 %.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du diméthyl di-(indényl-1.1') silane a été enregistré sur un appareil « Varian » A 60.

Les six protons méthyles donnent un signal très fin à — $0{,}32.10^{-6}$. Les deux protons situés en 1 et en 1' sur les deux noyaux indéniques donnent un pic à $3{,}55.10^{-6}$. Les quatre protons éthyléniques (2; 3; 2'; 3') forment deux quadruplets à 6,35 et $6{,}9.10^{-6}$. Enfin les huit protons aromatiques forment un massif complexe entre 7 et $7{,}5.10^{-6}$.

Le spectre d'absorption infrarouge confirme cette structure : la bande de vibration symétrique du CH_2 de l'indène, caractéristique de ce corps, est disparue.

A 1250 cm^{-1} apparaît une bande caractéristique de la liaison $Si\text{-}CH_3$.

2. Polymérisation du diméthyl-di-(indényl-1.1') silane. — Les polymérisations ont été faites suivant la technique de Sigwalt, les viscosités ont été mesurées au viscosimètre d'Ostwald, dans le benzène à 25°C. Toutes les polymérisations ont été faites dans le chlorure de méthylène anhydre à — 20°C. La faible solubilité du monomère ne nous a pas permis d'opérer à une température plus basse, c'est-à-dire dans des conditions plus favorables à l'obtention de hautes masses moléculaires.

Dans tout ce qui suit (M) et (A) désignent les concentrations respectives en monomères et en amorceur, exprimées en moles par litre. Les divers amorceurs utilisés ont été : H_2SO_4, $BF_3O(CH_3)_2$ et $BF_3O(C_2H_5)_2$ qui ne donnent pas de polymères en quantité appréciable. $AlCl_3$ et $SnCl_4$ donnent des rendements en polymère soluble de l'ordre de 10 % avec des viscosités intrinsèques de 0,03 pour le premier et 0,06 pour le deuxième. Dans les deux cas, les concentrations en amorceur et en monomère sont de 0,05 mole/l.

Les résultats les meilleurs ont été obtenus avec le trifluorure de bore comme amorceur et une concentration en monomère de 0,05 mole/l. Le rendement et la viscosité intrinsèque sont respectivement de 20 % (dont la moitié en polymère soluble) et de 0,08.

Une étude détaillée de l'influence des conditions de polymérisation a été faite dans le cas où le tétrachlorure de titane est l'amorceur. Pour (M) = 0,45 on trouve, pour la concentration en amorceur, une valeur optimale (A) = 0,055 pour laquelle le rendement et la viscosité intrinsèque sont respectivement égaux à 8 % et 0,07. La valeur choisie pour (M) est évidemment la valeur optimale. Cependant, il faut noter que la concentration en monomère n'a qu'une influence très faible sur les résultats.

Dans tous les cas, quel que soit l'amorceur, une augmentation du temps de réaction est sans influence sur le rendement, mais augmente la fraction de polymère insoluble.

Les polymères obtenus, lorsqu'ils sont solubles, n'évoluent pas en solution. Par contre, si ces polymères solubles sont conservés sous forme solide, ils évoluent très rapidement et deviennent insolubles par suite d'une ramification croissante.

Pour aucun des polymères obtenus, on ne peut parler de fusion. On observe dans tous les cas un ramollissement vers 280-290°C et une décomposition vers 310°C.

Des essais de copolymérisation avec l'indène ont été tentés, mais l'étude est rendue très difficile par le fait que la vitesse de polymérisation de l'indène est énorme vis-à-vis de celle du diméthyl di-(indényl-1.1') silane. En particulier, aucune détermination convenable de rapport de réactivité n'a pu être faite. De plus, le diméthyl di-(indényl-1.1') silane joue un rôle de poison très important vis-à-vis de la polymérisation de l'indène.

En conclusion, nous constatons que l'abaissement considérable de la réactivité de l'indène en polymérisation cationique, lorsqu'il est substitué en 1, est confirmé à nouveau. L'effet est ici beaucoup plus net qu'avec les bi-(indényl-1.1') alcanes ([5]), mais il faut noter que l'encombrement stérique introduit par le groupe $CH_3—Si—CH_3$ est important. Comme dans le cas du bi-(indényl-1.1')-1.2 éthane, les polymères continuent à

se réticuler une fois la polymérisation achevée; cependant, l'insolubilisation est ici beaucoup plus rapide et se produit sur le solide et non sur la solution.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) L. H. Sommer et N. S. Marans, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1961, p. 5135.

(2) H. Gilman, J. A. Beel, C. G. Bramen, M. W. Bullocks, G. E. Dunn et L. S. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1499.

(3) Ch. Courtot, *Ann. Chim.*, 914, 1915, p. 58.

(4) Ch. Courtot, *Ann. Chim.*, 914, 1915, p. 168.

(5) E. Maréchal et A. Lepert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2954.

(Institut National Supérieur de Chimie industrielle, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Nouveaux polymères mixtes : les polybenzimidazoles quinoxalines.* Note (*) de MM. **Bruno Durif-Varambon, Bernard Sillion** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

Par condensation de phénoxycarbonylarylglyoxals sur la diaminobenzidine, on a préparé des polybenzimidazoles quinoxalines. La nature de l'enchaînement de ces polymères est démontrée par une synthèse en deux étapes. Les polymères thermostables obtenus sont solubles dans le *p*-chlorophénol.

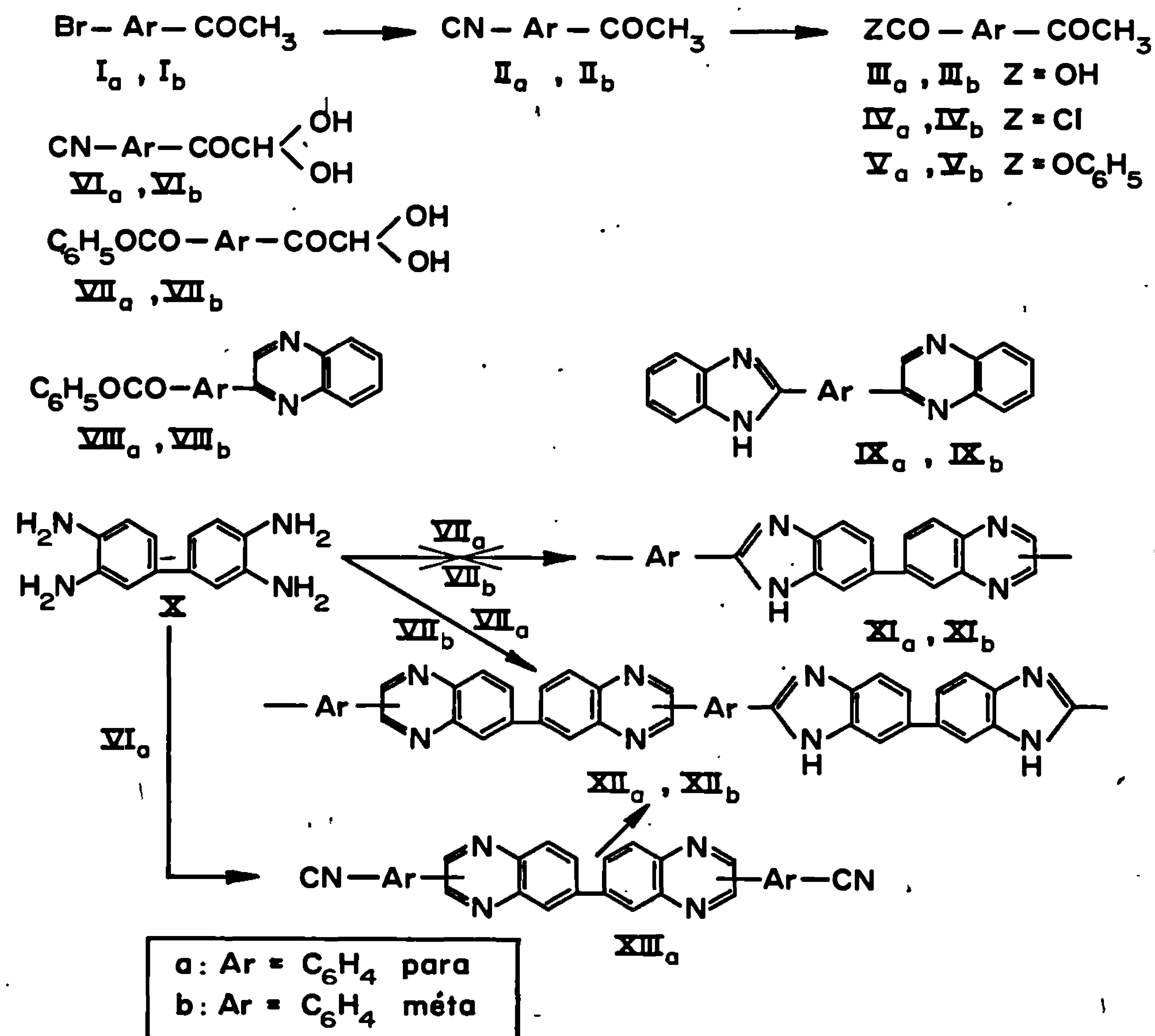
Un certain nombre de recherches récentes dans le domaine des polymères thermostables portent sur la synthèse de polymères mixtes contenant dans la chaîne une alternance de plusieurs hétérocycles ou d'hétérocycles et de liaisons de type amide. Les propriétés de ces polycondensats sont en effet parfois plus intéressantes que celles des homopolymères préparés à partir d'un seul hétérocycle.

Dans cette optique, nous avons synthétisé une nouvelle famille : les polybenzimidazoles quinoxalines. L'obtention de ces polymères repose sur la synthèse de phénoxy carbonyl phényl glyoxals, (VII *a*) : $C_{15}H_{12}O_5$, F_{inst} 160° et (VII *b*) : $C_{15}H_{12}O_5$, F_{inst} 100°. Ces composés sont préparés à partir des bromoacétophénones (I *a*) et (I *b*) qui sont transformées en nitriles (II *a*) et (II *b*) [1]. Les nitriles sont hydrolysés en acides correspondants (III *a*) et (III *b*) [2], qui sont transformés en chlorures d'acides (IV *a*) et (IV *b*) [2]. Ces derniers réagissent sur le phénol pour former les esters, (V *a*) : $C_{15}H_{12}O_3$, F_{inst} 122°, et (V *b*) : $C_{15}H_{12}O_3$, F_{inst} 75°, dont l'oxydation par SeO_2 dans le dioxanne conduit aux glyoxals hydratés (VII *a*) et (VII *b*). Le même type d'oxydation permet d'obtenir les nitriles glyoxals (VI *a*) et (VI *b*) à partir des cyanoacétophénones (II *a*) et (II *b*) [3].

Avant d'aborder la polymérisation, nous avons étudié la réactivité des esters glyoxals (VII *a*) et (VII *b*) vis-à-vis de l'*o*-phénylène diamine. Lorsqu'on opère la condensation dans l'éthanol en solution diluée (5 % en poids des réactifs) d'une mole d'ester glyoxal avec une mole de diamine, seule la partie glyoxal réagit avec une formation de (VIII *a*) : $C_{21}H_{14}N_2O_2$, F_{inst} 150°, ou (VIII *b*) : $C_{21}H_{14}N_2O_2$, F_{inst} 113°.

Lorsqu'on condense au reflux de la N-méthylpyrrolidone, deux moles de diamine sur une mole de (VII *a*) ou (VII *b*), la nature du produit final dépend de la concentration des réactifs. En solution diluée (6,5 % en poids des réactifs) on n'isole que les composés (VIII *a*) ou (VIII *b*); par contre, en solution concentrée (40 %), il se forme les composés dihétérocycliques (IX *a*) : $C_{21}H_{14}N_4$, F_{inst} 314°; ou (IX *b*) : $C_{21}H_{14}N_4$, F_{inst} 256°. On peut conclure de ces résultats que le noyau quinoxaline se forme beaucoup plus aisément, ce qui était prévisible, et que, pour la polycondensation, il sera nécessaire d'opérer à température et à concentration élevées.

Dans un premier temps, deux polymères ont été synthétisés à partir des esters glyoxals (VII *a*) et (VII *b*) et de la diaminobenzidine (X), les polybenzimidazoles quinoxalines (XII *a*) : $(C_{42}H_{24}N_8)_n$ et (XII *b*) : $(C_{42}H_{24}N_8)_n$. On opère à partir de mélange équimoléculaire au reflux de la N-méthylpyrrolidone en l'absence d'oxygène, puis, après évaporation



du solvant, le prépolymère formé est soumis à un traitement à 300° sous un haut vide. Le polymère broyé est alors traité à 350°, puis à 400° sous vide. La nécessité de ces traitements thermiques apparaît si l'on examine les spectres infrarouges des polymères traités à 300°, sur lesquels subsiste encore une bande carbonyle de type ester; de plus, les viscosités sont augmentées après le traitement thermique comme cela apparaît sur le tableau I.

Il était possible d'envisager pour ces polymères plusieurs formules rendant compte d'enchaînements différents. En premier lieu, on pouvait imaginer les formules (XI *a*) ou (XI *b*) : chaque mole de diaminobenzidine réagirait pour former un motif quinoxaline et un motif benzimidazole.

On pouvait ensuite imaginer les formules (XII *a*) et (XII *b*) pour lesquelles une mole de diaminobenzidine réagirait pour donner le motif quinoxaline, puis une seconde mole réagirait pour donner le motif benzimidazole. Enfin, étaient possibles les formules intermédiaires avec distribution au hasard des motifs.

Compte tenu des résultats observés sur les composés modèles, qui montrent la formation du groupement quinoxaline dans un premier temps, les formules (XII *a*) et (XII *b*) étaient les plus vraisemblables. Nous avons confirmé ces structures en préparant un polymère en deux étapes. Par réaction du cyano phényl glyoxal (VI *a*) sur la diaminobenzidine (X), on isole la bis-(cyano-aryl-quinoxaline) (XIII *a*) : $C_{30}H_{16}N_6$, F_{inst} 390°. Il faut signaler que pour (XIII *a*), un seul des isomères possibles a été isolé. Cet intermédiaire (XIII *a*) est ensuite condensé dans l'acide polyphosphorique sur une mole de chlorhydrate de diaminobenzidine selon une méthode décrite ([4]). Le spectre infrarouge du polymère obtenu est superposable à celui obtenu à partir du glyoxal ester (VII *a*).

TABLEAU I.

Polymères.	Traitement thermique (*).	Viscosité (**).	Solubilité (g/l) (***).	Stabilité thermique (****).
(XII *a*)	300°	0,30	68	Argon : 485°
	350	0,36	15	Air : 505
(XII *b*)	300°	0,28	320	Argon : 470°
	350	0,42	20	Air : 440

(*) Les polymères traités à 400° ont une solubilité trop faible pour une mesure de viscosité.

(**) Viscosité inhérente dans le *p*-chlorophénol à 50° (concentration : 0,5 %).

(***) Solubilité effectuée dans le *p*-chlorophénol qui s'est montré le meilleur solvant usuel,

(****) La température indiquée ici est celle qui correspond à une perte de poids de 5 %.

Les viscosités et solubilités des polymères (XII *a*) et (XII *b*) sont rassemblées sur le tableau I ainsi que les seuils de décomposition pour une montée en température de 1°C/mn. Des détails complémentaires seront donnés dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

([1]) L. FRIEDMAN et H. SHECHTER, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2522-2524.

([2]) W. K. DETWEILER et E. D. AMSTUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2883; M. RENSON, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 70, 1961, p. 95.

([3]) M. W. GOLDBERG et A. RACHLIN, U. S. n° 2.641.599, 9 juin 1953.

([4]) Y. IWAKURA, K. UNO et Y. IMAI, *J. Polym. Se.*, 2 A, 1964, p. 2605-2615.

(*Institut Français du Pétrole, Département de Recherches, Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269, *Isère*.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Préparation et identification du malonate de cobalt bihydraté.* Note (*) de MM. **Raymond Lafont, Guy Périnet** et **Le Van My**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le malonate de cobalt neutre, bihydraté, a pu être obtenu à partir de solutions d'acide malonique et d'acétate de cobalt. Les analyses chimiques, thermiques et par spectrographie infrarouge ont confirmé l'identification du produit.

Cette étude entre dans le cadre des recherches sur la thermolyse des sels organiques de cobalt [(1), (2), (3)]. Nous avions constaté que, pour les alcanoates, les enthalpies de décomposition augmentaient avec la longueur du radical organique. Il a paru intéressant de voir si ce phénomène se produisait également avec les dicarboxylates. Nous avons donc essayé de préparer du malonate de cobalt avec l'espoir d'obtenir un sel bien cristallisé, cette dernière condition étant indispensable pour une thermoanalyse correcte.

Dans la littérature on mentionne surtout des travaux anciens sur la préparation ou l'analyse du malonate de cobalt. Il a été ainsi obtenu par action de l'acide malonique, soit sur du carbonate de cobalt par Finkelstein en 1865 (4), soit sur de l'hydroxyde de cobalt par Lord en 1907 (5).

Par ailleurs, en 1882, Haushofer (6) détermine les caractéristiques optiques du malonate de cobalt bihydraté.

1. Préparation. — Après divers essais nous avons choisi la méthode de la double décomposition qui permet d'obtenir facilement, pour ce composé, un produit pur malgré une gamme étendue de concentration des réactifs; l'acétate de cobalt donnant les résultats les plus satisfaisants nous avons réalisé une série de préparations avec une même solution 1 M en acide malonique et plusieurs solutions d'acétate de cobalt de 0,1 à 2 M (dès 1,5 M la solution est saturée).

Les deux solutions après mélange sont chauffées à 50°C au bain-marie. Nous n'avons constaté aucun précipité pour des solutions d'acétate de cobalt de 0,1 à 0,4 M. A partir de 0,5 M il se produit un léger trouble, le pH étant passé de 7,45 pour 0,1 M à 6,90. L'abondance en précipité augmente avec la molarité. Le pH de 6,60 pour 1 M se stabilise à 6,35 de 1,5 à 2 M. C'est la valeur optimale du pH pour obtenir un précipité satisfaisant. Pour une concentration de 2 M il n'est d'ailleurs plus nécessaire de chauffer.

Pour toutes ces concentrations (0,5 à 2 M) on obtient la même poudre très fine, de couleur rose corail et l'analyse aux rayons X a toujours donné un diagramme identique, d'ailleurs non répertorié dans le fichier A. S. T. M.

Le diagramme de rayons X obtenu avec un diffractomètre « Philips », avec anode de cobalt, est le suivant (les chiffres entre parenthèses correspondant à l'intensité relative des raies, les distances réticulaires étant données en angströms) : 6,15 (10); 5,85 (19); 5,56 (82); 5,20 (100); 3,89 (91); 3,71 (19); 3,66 (19); 3,38 (23); 3,27 (12); 3,20 (10); 3,13 (22); 3,06 (12); 2,92 (14); 2,60 (8); 2,490 (33); 2,485 (33); 2,408 (13); 2,340 (7); 2,308 (16); 2,295 (17); 2,281 (18); 2,198 (17); 2,132 (10); 2,072 (10); 1,995 (10); 1,943 (9); 1,853 (10); 1,827 (8); 1,802 (5); 1,754 (10); 1,687 (10); 1,635 (5); 1,599 (5); 1,458 (5); 1,453 (6).

L'indiçage du diagramme n'a pas été tenté du fait de la petitesse des cristallites (au microscope électronique, les grains ont une taille moyenne de 300 Å) et en l'absence d'une structure connue d'un malonate métallique, la méthode d'indiçage d'un diagramme de poudre suivant la méthode de Ito ou de Vand, eût été illusoire.

Il est à noter que les intensités des raies données ci-dessus correspondent au diffractogramme d'un échantillon broyé 10 mn dans un broyeur à percussion, car toutes les préparations du malonate simplement broyé dans un mortier d'agate conduisaient à des diffractogrammes où les effets d'orientation exagéraient l'intensité relative de la raie à 5,56 Å (un broyage de 1 h dans un mortier à percussion entraîne une destruction presque complète de la structure).

Les analyses chimiques, la spectroscopie infrarouge et la thermogravimétrie ont montré qu'il s'agissait bien du malonate neutre de cobalt bihydraté : $Co\,C_3H_2O_4, 2H_2O$.

Le tableau I condense les résultats des analyses et montre la bonne concordance avec les valeurs théoriques calculées.

TABLEAU I.

Analyse de $CoC_3H_2O_4$, $2H_2O$ (en pour-cent).

Éléments.	C.	H total.	Co.	H_2O.
Valeurs calculées	18,3	3	30,1	18,3
Analyse chimique	18,7	3,1	30,2	–
A. T. G.	–	–	30	18,2

L'analyse par spectrographie infrarouge a bien montré l'existence des pics dus à l'eau et au groupement CH_2 et l'absence de tout groupement CH_3 pouvant provenir d'acétate de cobalt utilisé comme réactif.

Enfin, par calorimétrie de dissolution nous avons déterminé l'enthalpie normalisée de formation du malonate de cobalt anhydre, à 25°C.

Celle-ci est égale à $-212,9 \pm 3,6$ kcal.mole^{-1} et présente par rapport à celle de l'oxalate de cobalt (3) une différence de $-5,1$ kcal, valeur qui correspond à l'addition d'un groupement CH_2 (7).

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) G. PÉRINET et LE VAN MY, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 201.
(2) G. PÉRINET et LE VAN MY, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 732.
(3) G. PÉRINET, LE VAN MY et P. BIANCO, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1152.
(4) B. FINKELSTEIN, *Ann. Chem. Pharm.*, 133, 1865, p. 345.
(5) R. LORD, *Chem. Zentr.*, II, 1907, p. 294.
(6) K. HAUSHOFER, *Z. Kryst.*, 6, 1882, p. 125.
(7) F. D. ROSSINI, K. S. PITZER, R. L. ARNETT, R. M. BRAUN et G. C. PIMENTEL, *Selected Value of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.

(*Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réduction sur électrode de mercure des semicarbazones des acyloïnes.* Note (*) de Mme **Danièle Fleury**, MM. **Maurice-Bernard Fleury** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Champetier.

Les semicarbazones des acyloïnes donnent au polarographe des courants dont la nature catalytique est mise en évidence.

1. Polarographie des semicarbazones d'aldols :



$$R-CHOH-CH=N-NH-CO-NH_2.$$

1° *Variation du polarogramme avec le pH.* — La semicarbazone de l'aldéhyde glycolique (R = H) donne, à pH < 6,0, deux vagues de hauteurs égales et auxquelles correspond une pente

$$s = \frac{\Delta E_{\frac{1}{2}}}{\Delta \text{pH}} = 90\,\text{mV/u.pH}.$$

La hauteur totale est maximale à 2 < pH < 4. Elle décroît à pH > 4,0 au point de s'annuler à pH 6,0 et à pH < 2,0 pour tendre vers une valeur constante à pH < 0 et $\simeq (1/3)\,i$ maximale. La figure est relative à des solutions 10^{-3} M en aldéhyde glycolique et 10^{-1} M en chlorhydrate de semicarbazide. Avec la semicarbazone de l'aldéhyde glycérique ($R = CH_2OH$), la courbe $i = f(\text{pH})$ serait décalée vers des pH légèrement inférieurs.

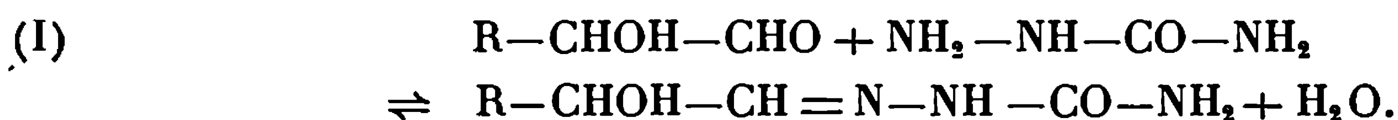
A pH < 2,0, la décroissance de i proviendrait d'une scission hydrolytique des semicarbazones (1). A pH > 4,0, la décroissance de i s'explique si l'on admet que seule la forme protonisée des semicarbazones est réductible, la vague de la semicarbazone non protonisée étant masquée par la décharge de l'électrolyte support. Effectivement, les courants enregistrés *ne sont pas contrôlés par la diffusion*, comme le montrent les valeurs trouvées pour :

— l'intensité maximale à pH 3,0 : $\simeq 5$ F; cette valeur ne correspond pas aux processus de réduction auxquels on peut s'attendre : 2 ou 4 F [(1), (2)];

— le *coefficient de température* : 4,5 %/°C, à pH 3,05;

— x, dans l'expression $i = kh^x$: $x = 0,2$, à -1 et $-1,2$ V, à pH 3,05.

2° *Calcul de la constante de l'équilibre :*

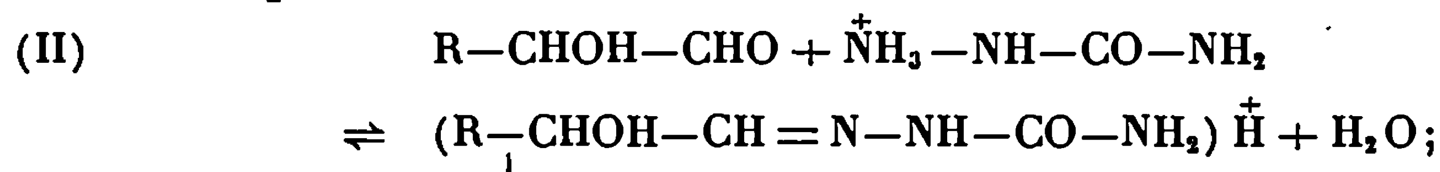


$$\text{(I)}\qquad R-CHOH-CHO + NH_2-NH-CO-NH_2 \rightleftharpoons R-CHOH-CH=N-NH-CO-NH_2 + H_2O.$$

En faisant varier la concentration en aldol dans une solution de chlorhydrate de semicarbazide 0,1 M ajustée à pH 3,1, on constate que la relation d'Ilkovic est suivie entre 5.10^{-4} et 4.10^{-3} M. On peut ainsi

calculer K_1 par une méthode mise au point au laboratoire [1]; trouvé $K_1 = 4.10^4$ pour $R = H$ et CH_2OH.

Malgré cette valeur élevée de K_1, l'augmentation de l'acidité déplace l'équilibre (I) dans le sens $\leftarrow$ par suite de la protonisation de la semicarbazide; *i* limite, à $pH < 0$, dépend alors de la stabilité de la semicarbazone protonisée :



$$\text{(II)} \qquad R{-}CHOH{-}CHO + \overset{+}{N}H_3{-}NH{-}CO{-}NH_2$$
$$\rightleftharpoons (R{-}CHOH{-}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2)\overset{+}{H} + H_2O;$$

trouvé : $K_2 = 5{,}0$ pour $R = H$ et $K_2 = 6{,}6$ pour $R = CH_2OH$.

2. Polarographie des semicarbazones de cétol :



$$CH_2OH{-}C({=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2){-}R.$$

1° $R = CH_2OH$. — La figure représente les variations de *i* en *f*(pH) pour des solutions 10^{-3} M en dihydroxyacétone et 0,1 M en chlorhydrate de semicarbazide. Par rapport aux semicarbazones d'aldol, on note plusieurs différences :

— l'intensité maximale est supérieure (10 F);

— les valeurs trouvées pour les constantes K_1 et K_2 sont beaucoup plus faibles : $K_1 = 140$ et $K_2 \simeq 0$;

— les polarogrammes enregistrés sont sensibles à la nature de l'électrolyte support. Il faut distinguer deux cas [3] :

a. les protons sont libérés par des molécules neutres ou chargées négativement;

b. les protons sont libérés par des molécules portant une charge positive.

Tous les polarogrammes décrits jusqu'ici étaient effectués en présence d'un excès de semicarbazide, électrolyte de la deuxième catégorie. Pour éviter cette présence, nous avons isolé la semicarbazone de l'acétol ($R = CH_3$).

2° $R = CH_3$. — En tampon Mac Ilvaine et à $2{,}5 < pH < 6{,}5$, on observe deux vagues :

— une vague A, de pente $z = 68$ et de hauteur maximale ($\simeq 1{,}5$ F) à $3{,}75 < pH < 5{,}0$, suivie d'une vague B, de pente $z = 0$, qui présente un maximum à $pH < 5{,}0$ et n'est plus discernable de la décharge des protons à $pH < 3{,}50$. A $pH > 5{,}0$, les deux vagues coalescentes prennent une forme de « S inversé » déjà signalée pour des oximes [4] et des thiosemicarbazones [3].

Mise en évidence de la nature catalytique du courant polarographique. — *a.* A pH 4,9 on a trouvé pour *x* les valeurs suivantes : 0,35 à — 1,3 V (palier de A); 0,20 à — 1,5 V (maximum) ou à — 1,6 V (palier de B).

b. Au même pH *le coefficient de température est nul.* (L'accroissement de la constante de vitesse de protonisation du catalyseur doit être compensé par la décroissance de son adsorption à la surface de l'électrode.)

c. Les valeurs de $E_{1/2}$ et de i sont très différentes en présence ou non de semicarbazide, l'allure en S renversé disparaissant dans le premier cas.

d. La vague en S est très sensible à la présence de gélatine qui tend à rétablir un palier normal à un niveau légèrement inférieur à celui du maximum.

e. On a réalisé une série de solution



$$\mathrm{NaCl\ M\quad et\quad CH_3{-}C({=}N.NH.CO.NH_2){-}CH_2OH,\ 5.10^{-4}\,M,}$$

dans lesquelles on ajoute des quantités croissantes d'acide titré. Les [ ] désignant les concentrations, on constate que, si $[H^+]$ est $\leq$ [semicarbazone],

—●— $\sum i(A+B)$, $CH_2OH{-}C({=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2){-}CH_2OH$ } 10^{-3} M en acyloïne,

—×— $\sum i(A+B)$, $CH_2OH{-}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2$ } 10^{-1} M en semicarbazide/onium;

—○— $i(A)$, $CH_2OH{-}C({=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2){-}CH_3$: 2.10^{-3} M en semicarbazone; tampon Mac Ilvaine.

le courant catalytique croît avec $[H^+]$. Si $[H^+]$ continue d'augmenter, le courant décroît, l'équilibre (I) étant déplacé dans le sens ← en milieu trop acide. D'autre part, dès que $[H^+]$ est > [catalyseur], on constate l'apparition d'une troisième vague correspondant à la réduction des

protons excédentaires. On en déduit que l'entité réductible correspond à une molécule de catalyseur ayant fixé un proton :


$$(CH_2OH-C(=N.NH.CO.NH_2)-CH_3)\overset{+}{H}$$

f. Comme cela a déjà été signalé ([5]), en présence d'un excès de donneur de protons, i observé est supérieur à ce qu'il serait s'il variait linéairement avec $c = [\text{catalyseur}]$, tant que c est $< 4.10^{-4}$ M.

3. ÉLECTROLYSES A POTENTIEL CONTROLÉ EN PRÉSENCE D'UNE QUANTITÉ LIMITÉE DE DONNEUR DE PROTONS. — Dans une solution 0,2 M en NaCl, 5.10^{-2} M en chlorhydrate de semicarbazide, neutralisée à 90 % par de la soude titrée (5.10^{-3} M en $NH_2.CO.NH.\overset{+}{N}H_3$) et 10^{-3} M en acyloïne, on constate, à $-1,3$ V, que la quantité d'électricité passée correspond à la réduction $H^+ + e^- \rightarrow 1/2\,H_2$, et que le pH de la solution s'élève de 4,8 à 8,2.

Cependant, le spectre ultraviolet de la semicarbazone est inaltéré et l'on retrouve la vague initiale après addition de HCl en quantité telle que sa concentration soit de 5.10^{-3} M.

L'ensemble de ces résultats suggère l'intervention d'un mécanisme catalytique de décharge de l'hydrogène. Dans le cas présent, l'activité catalytique est due à la paire d'électrons disponibles sur l'atome d'azote auquel un H^+ peut être fixé pour former un composé semicarbazonium capable de se réduire à un potentiel plus positif que H_3O^+ :


$$(1)\qquad B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O,$$


$$(2)\qquad BH^+ + e^- \rightleftharpoons BH,$$

le radical BH réagirait suivant le processus bimoléculaire (3) au moment où se produit la décharge du cation semicarbazonium :


$$(3)\qquad 2\,BH \rightarrow 2\,B + H_2.$$

Cette réaction (3), qui régénère le catalyseur, devient *déterminante* aux très faibles concentrations de catalyseur (c). Δi est alors supérieur à ce qu'il serait dans le cas d'une variation linéaire en fonction de c (*cf.* 2 *f*).

(*) Séance du 8 juillet 1968.

([1]) P. SOUCHAY et M. GRAIZON, *Chim. Anal.*, 1954, p. 85.
([2]) H. LUND, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 249.
([3]) M. PERSON, *Thèse*, Dijon, 1964.
([4]) P. SOUCHAY et S. SER, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 172.
([5]) S. G. MAIRANOVSKII, *J. Electroanal. Chem.*, 6, 1963, p. 100.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences de Paris, Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'oxyde double* UNb_3O_{10}. Note (*) de M. **Raymond Chevalier** et Mme **Madeleine Gasperin**, présentée par M. Jean Wyart.

A l'aide de synthèses de Fourier à trois dimensions, l'emplacement des atomes métalliques et des 80 atomes d'oxygène a pu être déterminé.

L'évolution du poids des atomes métalliques au cours de l'affinement et le calcul des distances interatomiques nous ont permis de différencier les valences des atomes de niobium et de monter que le site du niobium 5+ était lacunaire. Ceci se traduit par une augmentation du pbids du niobium 4+ qui est progressivement remplacé par de l'uranium 6+ selon la formule $U^{6+}_{1+x}Nb^{4+}_{1-x}Nb^{5+}_{(10-2x/5)}O_{10}$ avec $0 \leqq x \leqq 1$.

L'étude de la synthèse, la macle et le groupe d'espace des composés UM_3O_{10} où M = Ta, Nb, U, ont fait l'objet d'une Note précédente [1]. Le présent travail concerne l'étude structurale de UNb_3O_{10}, seul à n'être pas toujours maclé.

Étude cristallographique. — Cet oxyde double cristallise dans le système orthorhombique, le groupe spatial est Fddd. Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$a = 2 \times 3,69 = 7,38\ \text{Å}, \qquad b = 2 \times 6,39 = 12,78\ \text{Å}, \qquad c = 4 \times 3,99 = 15,96\ \text{Å}.$$

Le bon accord entre la densité théorique (5,98 g/cm³) et la densité mesurée (5,95 g/cm³) est réalisé en plaçant huit groupements formulaires UNb_3O_{10} dans la maille.

Analyse structurale. — Les 8 atomes d'uranium et les 24 atomes de niobium se placent aisément en position 8 *a*, 8 *b* et 16 *g* du groupe Fddd par analogie avec la maille orthorhombique de U_3O_8 [2]. La répartition uranium-niobium a été confirmée par l'étude de sections de densité électronique. D'autre part, la localisation des atomes d'oxygène a pu être déterminée à l'aide de « sections différence » de densité électronique.

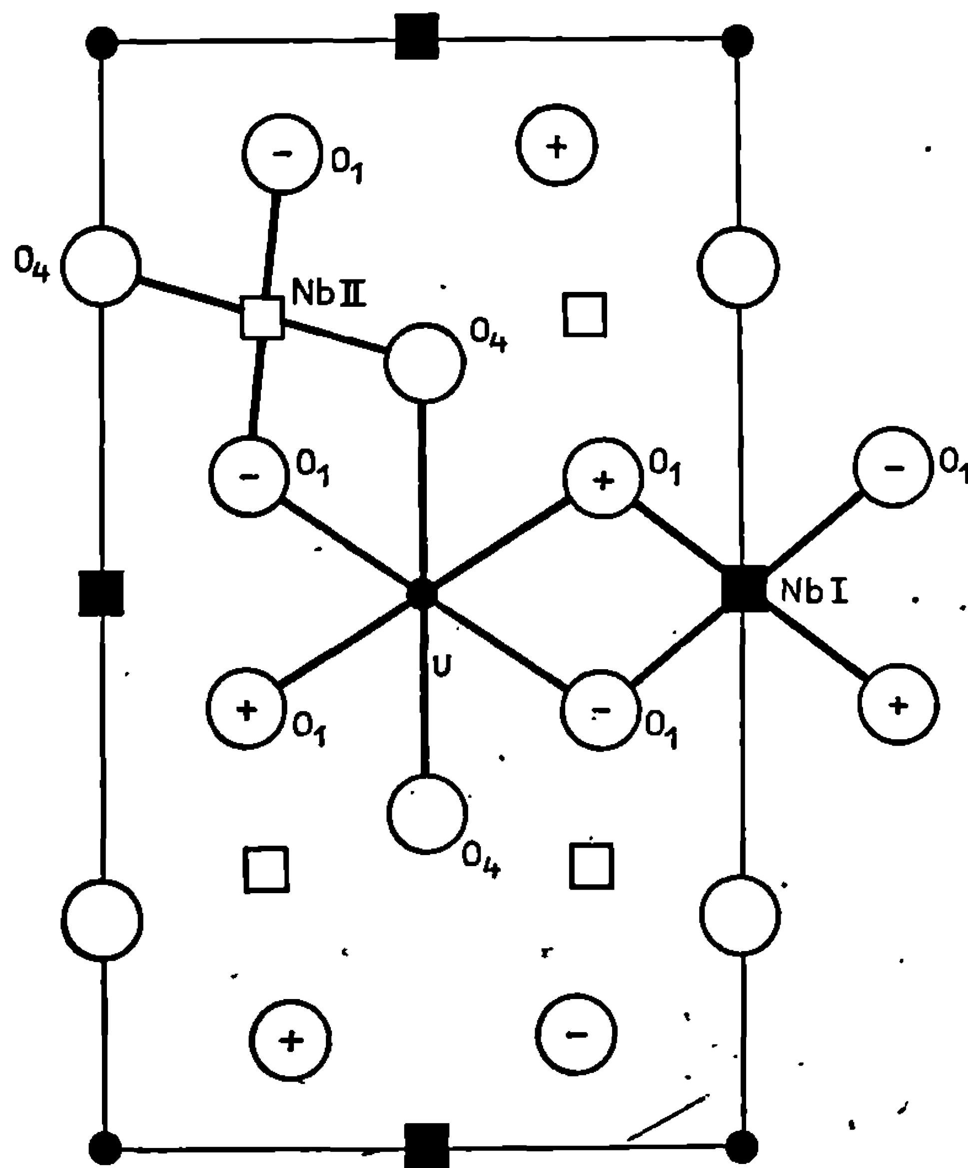
Ainsi, après avoir placé 48 oxygènes en position 16 *f* (O_4) et deux fois 16 *g* (O_2 et O_3), les 32 autres oxygènes (O_1) sont apparus dans une position compatible avec l'encombrement respectif des autres atomes, mais leur définition est restée moins bonne. Cela se traduit par une valeur élevée du coefficient d'agitation thermique (tableau I).

Tableau I.

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique.

	x.	*y*.	*z*.	B.
8 U	0,000	0,000	0,000	0,15
8 Nb I	0,000	0,000	0,500	0,65
16 Nb II	0,000	0,000	0,258	0,50
32 O_1	0,283	0,100	—0,002	5,20
16 O_2	0,000	0,000	0,380	1,55
16 O_3	0,000	0,000	0,117	1,60
16 O_4	0,000	0,200	0,000	0,90

Affinement de la structure. — L'affinement de la structure selon la méthode des moindres carrés a été conduit en tenant compte de l'effet anomal. Il montre sans ambiguïté une augmentation de poids du niobium I et des lacunes sur le site du niobium II. Le cristal étudié n'avait donc pas la composition stœchiométrique (U, Nb) Nb_2O_{10}, un léger excès d'uranium prenant la place d'une partie de Nb I. Il appartient à la série $U^{6+}_{1+x}Nb^{4+}_{1-x}NB^{5+}_{(10-2x/5)}O^{2-}_{10}$ avec $0 \leq x \leq 1$. (Dans le cas présent, x est très



Section en $z = 0,000$;
les O_1 sont, de part et d'autre du plan de section, à $\pm 0,002$.

voisin de zéro.) Au dernier cycle, nous avons obtenu pour le facteur $R = \sum |F_0| - |F_c| / \sum F_0$ la valeur 0,10.

Description de la structure. — Le grand axe $\vec{c}$ est constitué par une alternance d'atomes d'uranium et de niobium selon la répétition U, Nb II, Nb I, Nb II, U, etc., avec un oxygène (O_3) entre U et Nb II et un autre (O_2) entre Nb II et Nb I. L'uranium, au centre d'une bipyramide à base hexagonale, est entouré de 8 atomes d'oxygène. Les niobiums I et II sont tous deux au centre d'octaèdres d'oxygène, mais la distance moyenne Nb I-O est légèrement supérieure à la distance moyenne Nb II-O, ce qui confirme la valence 4+ de Nb I et la valence 5+ de Nb II.

Les principales distances interatomiques sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Distances interatomiques en angströms.

U-O_4 = 2,57	Nb I-O_1 = 2,06	Nb II-O_1 = 1,95	O_4-O_1 = 2,44
U-O_1 = 2,42	Nb I-O_2 = 1,91	Nb II-O_4 = 1,95	O_1-O_1 = 2,53
U-O_3 = 1,95	–	Nb II-O_2 = 1,95	O_1-O_3 = 3,09
–	–	Nb II-O_3 = 2,17	O_1-O_2 = 2,79
–	–	–	O_2-O_4 = 2,85
⟨U-O⟩ = 2,34	⟨Nb I-O⟩ = 2,01	⟨Nb II-O⟩ = 1,98	–

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(¹) R. CHEVALIER et M. GASPERIN, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1101.

(²) LOOPSTRA, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 1651.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Fluorures doubles de magnésium et d'ammonium.* Note (*) de Mme **Pierrette Charpin**, Mlle **Nicole Roux** et M. **Jacques Ehretsmann**, présentée par M. Francis Perrin.

Les composés NH_4MgF_3 et $(NH_4)_2MgF_4$ ont été préparés, caractérisés et étudiés par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Le second de ces composés existe sous forme d'un hydrate, $(NH_4)_2MgF_4.2H_2O$.

Les fluorures doubles du type NH_4MF_3 et $(NH_4)_2MF_4$ sont préparés habituellement [(1), (2), (3)], soit par la fusion du fluorure ou bifluorure d'ammonium en présence du fluorure ou du chlorure binaire, soit par la réaction dans le méthanol anhydre entre le NH_4F et le bromure correspondant. Plus récemment (4), une méthode faisant intervenir une réaction solide-solide à température ambiante a été proposée. Celle-ci consiste à mélanger intimement le fluorure métallique avec le NH_4F, et à soumettre ce mélange à des pressions allant jusqu'à 7 t.

L'emploi de ce dernier procédé nous a permis de mettre en évidence deux complexes de magnésium et d'ammonium, NH_4MgF_3 et $(NH_4)_2MgF_4$. La formation des complexes dans le produit résultant de la compression d'un mélange de MgF_2 et de NH_4F anhydre est discernable par diffraction des rayons X : on trouve en effet, outre le MgF_2 résiduel, deux séries de raies correspondant à des phases qui seraient isomorphes des complexes analogues de nickel, NH_4NiF_3 et $(NH_4)_2NiF_4$ déjà décrits (2).

Préparation. — 1° NH_4MgF_3. — Il n'a pas été possible, en attaquant un mélange des carbonates de magnésium et d'ammonium par l'acide fluorhydrique, comme le précisent Dergunov et Bergmann (5), d'obtenir le composé, même à l'état impur. Par contre, en chauffant vers 220°C dans un creuset en platine un mélange intime de carbonate de magnésium et d'un excès de fluorure d'ammonium, on obtient après lavage du produit à la formamide, du NH_4MgF_3 pur.

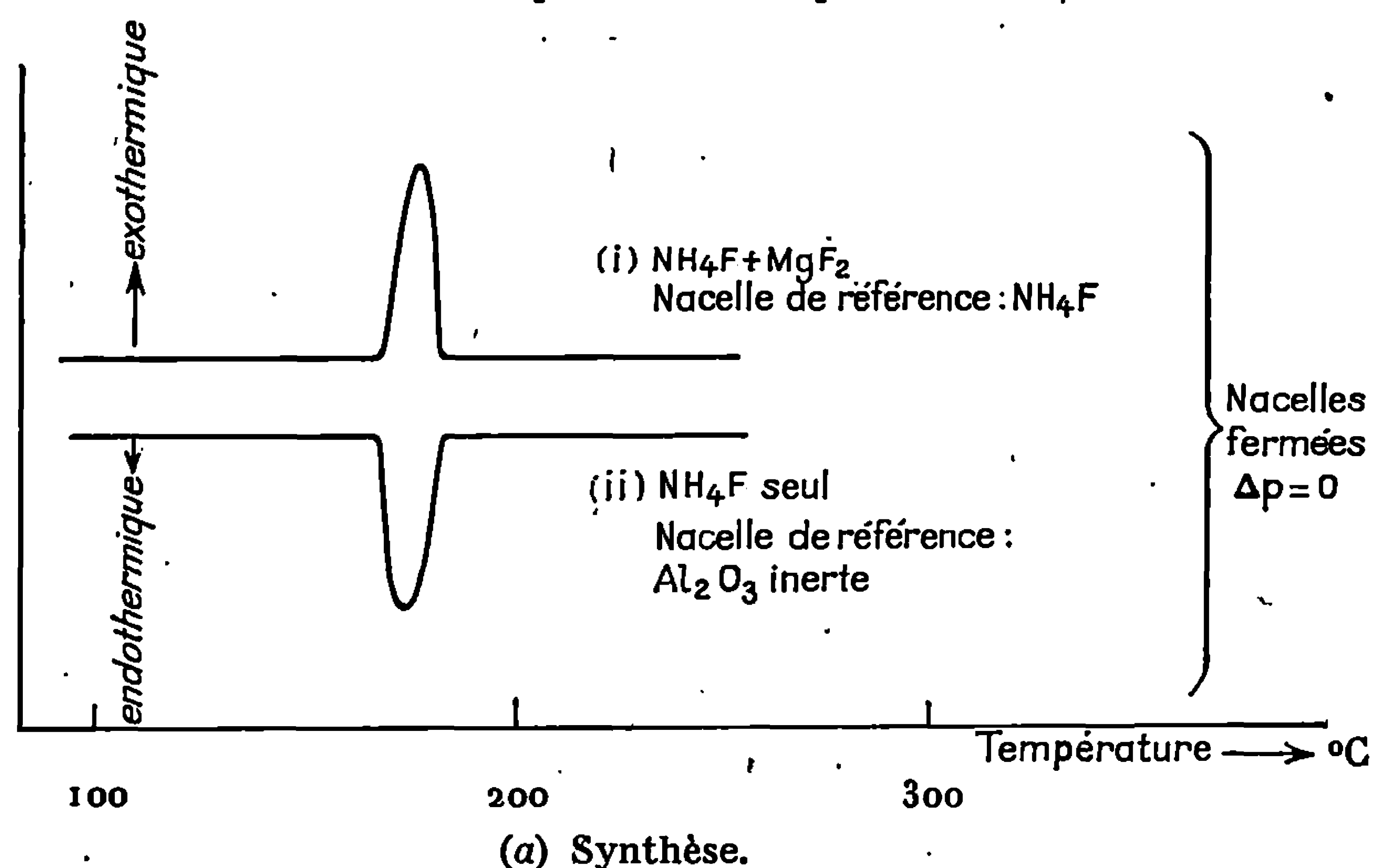
2° $(NH_4)_2MgF_4$. — Ce composé est obtenu également par chauffage de $MgCO_3$ et de NH_4F. On n'utilise cependant qu'un léger excès de NH_4F par rapport à la composition $MgF_2.2FNH_4$, le mélange étant broyé pour assurer un bon contact des constituants, et le creuset revêtu d'un couvercle pour éviter le départ de NH_4F : on chauffe à une température ne dépassant pas 200°C pour éviter la décomposition du composé en $NH_4.MgF_3$.

3° *Complexe hydraté.* — Lorsqu'on ajoute à une solution très concentrée de NH_4F une solution de chlorure de magnésium, on obtient un précipité

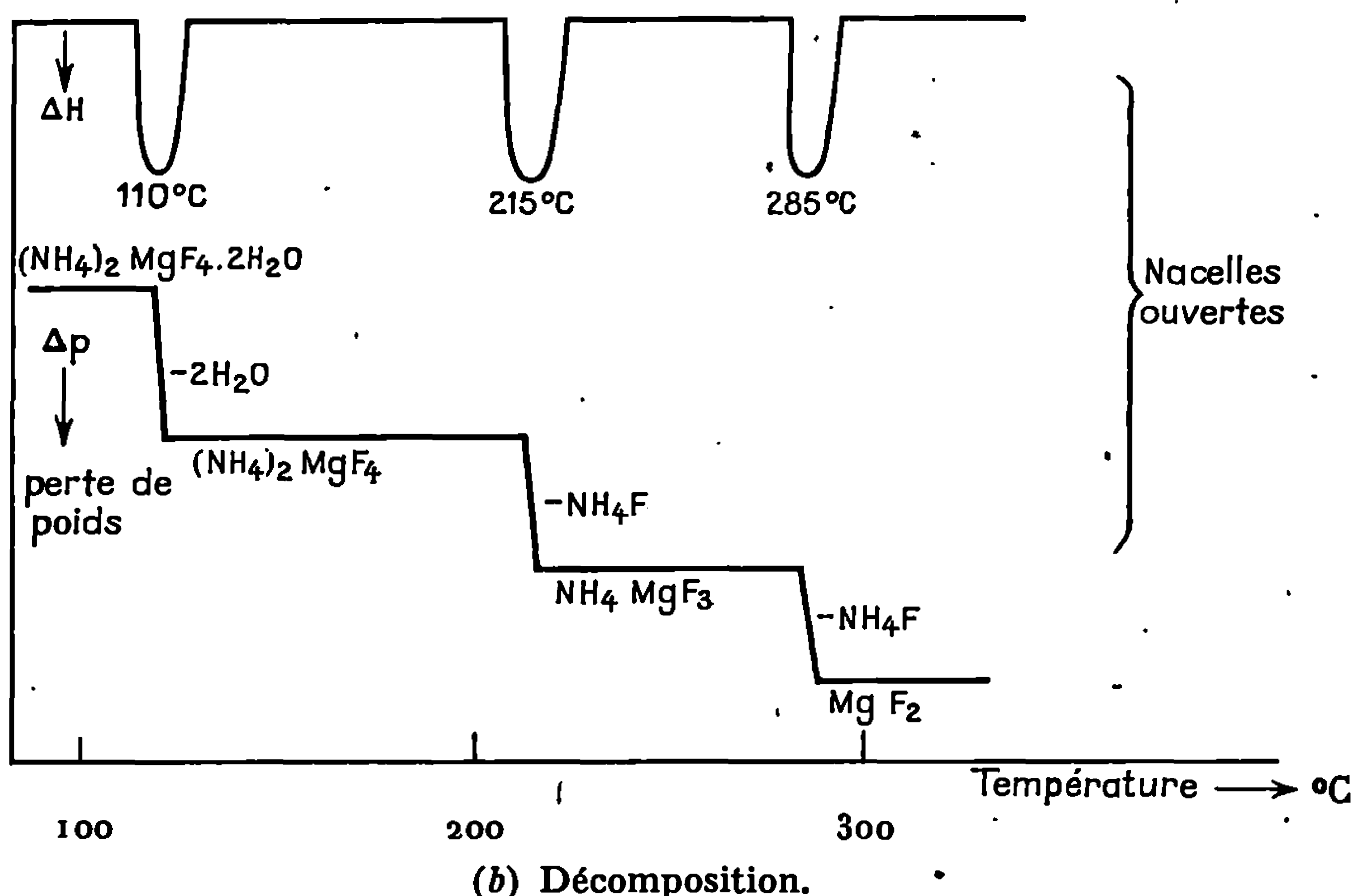
qui n'est pas le fluorure de magnésium, mais un composé pour lequel on trouve l'analyse dans le tableau I, après lavage à l'alcool.

Pour un rapport molaire final en solution de 80 pour $NH_4F/MgCl_2$, on ne trouve aucune trace de MgF_2 dans le diagramme de poudre du produit.

Analyse thermique différentielle (ΔH) et thermogravimétrie (Δ*p*).
Prise d'essai : 25 mg pour la synthèse, 50 mg pour la décomposition.
Débit d'azote pour la décomposition : 8 l/h.



(*a*) Synthèse.



(*b*) Décomposition.

Cristallographie. — L'examen aux rayons X de ces deux complexes montre qu'ils sont isomorphes des composés correspondants de nickel et isostructuraux de $KNiF_3$ et K_2NiF_4. Les complexes NH_4NiF_3 et $(NH_4)_2NiF_4$ ont d'ailleurs été préparés par nous d'une manière analogue. La structure de NH_4MgF_3 est du type perovskite : l'arête de la maille

TABLEAU I.

	Valeur trouvée (%).	Valeur théorique pour $(NH_4)_2MgF_4.2H_2O$.
Mg	14,1	13,8
NH_4	20,9	21,9
F	44,1	44,0
H_2O	20,9	20,3

pseudo-cubique est de 4,06 Å et la densité calculée de 2,43 g/cm³. Le complexe $(NH_4)_2MgF_4$ a une maille quadratique, avec $a = 4,07$ Å et $c = 13,88$ Å; la densité théorique est de 1,97 g/cm³. La structure du complexe $(NH_4)_2MgF_4$ dérive simplement de celle de NH_4NiF_3 par insertion de plans contenant des ions fluor et ammonium, perpendiculairement à l'axe *c*.

Le spectre du complexe hydraté est apparenté à celui de $(NH_4)_2NiF_4.2H_2O$ dont l'existence a été signalée (²) et que nous avons préparé d'une manière semblable.

ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE AVEC ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE. — Ces essais ont été effectués sur le « Thermoanalyzer » de la Société Mettler.

a. Synthèse. — Des mélanges de MgF_2 et NH_4F en différentes proportions ont été chauffés en nacelles fermées. La compensation de l'effet thermique dû à la fusion du NH_4F vers 180°, a été obtenue en remplissant la nacelle de référence d'une égale quantité de NH_4F. Dans ces conditions, aussi bien pour un rapport molaire de 1 que de 2, on trouve un pic exothermique de formation du complexe à cette température : la réaction se produit donc à la fusion du NH_4F.

b. Décomposition. — Les températures de décomposition de ces composés sous azote sont indiquées sur la figure : contrairement à ce que trouvent Dergunov et Bergmann (⁵), le fluorure de magnésium est formé dès 285°C.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(¹) POULENC, *Comptes rendus*, 114, 1892, p. 1426.

(²) W. RUDORFF, J. KANDLER et D. BABEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 317, 1962, p. 261-287.

(³) H. HAENDLER, F. JOHNSON et D. CROCKETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2662-2664.

(⁴) D. CROCKETT III et R. GROSSMAN, *Inorg. Chem.*, 3, nº 5, 1964, p. 644-646.

(⁵) E. DERGUNOV et A. BERGMAN, *J. Phys. Chem.* (U. S. S. R.), 22, 1948, p. 625.

(*C.E.A.* B. P. nº 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectre Raman du fluorosulfate de nitryle.* Note (*)
de M. PIERRE VAST et Mme MICHÈLE DEPORCQ-STRATMAINS, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre Raman du fluorosulfate de nitryle à l'état solide a été réalisé et étudié. L'ion NO_2^+ pourrait ne pas être linéaire.

Le fluorosulfate de nitryle a été obtenu pour la première fois en 1950 presque conjointement par Goddard, Hughes et Ingold ([1]) et par Woolf ([2]). Les premiers l'obtenaient par action de HSO_3F sur N_2O_5 dans le nitrométhane et le second par action combinée du dioxyde d'azote de l'anhydride sulfurique et du trifluorure de brome. La même année Millen ([3]) obtient d'un échantillon produit suivant ([1]) deux raies Raman à 1405 et 1083 cm^{-1} qu'il attribue respectivement aux ions NO_2^+ et FSO_3^-, le fluorosulfate de lithium lui, ayant donné une raie à 1087 cm^{-1}. Plus récemment, Siebert ([4]) a donné le spectre Raman du fluorosulfate de sodium en solution aqueuse et Gillespie et Robinson ([5]), celui de l'acide fluorosulfurique.

Nous avons réalisé et étudié le spectre Raman du fluorosulfate de nitryle. L'échantillon a été obtenu par la méthode de ([1]) transformée de manière à éviter l'utilisation du nitrométhane ([6]).

Le spectre a été enregistré à l'aide d'un spectromètre Raman « Coderg » PH 1, l'échantillon solide en poudre étant examiné en tube scellé grâce à une platine à angle variable (modèle P 2). Ce spectromètre possède un monochromateur double à deux réseaux couplés, réduisant ainsi le taux de lumière parasite.

La largeur de fente calculée est de 8 cm^{-1} et la vitesse de balayage est égale à 100 cm^{-1}/mn. La source lumineuse utilisée est un laser He-Ne « OIP » 181 E (λ excitatrice, 6 328 Å). Un filtre interférentiel OIP (bande passante : 25 Å, 80 % de transmission à 6 328 Å), placé sur le trajet du faisceau, devant la platine porte-échantillon, assure un affaiblissement important des raies du néon.

Par mesure de précaution, un spectre du laser seul a également été enregistré. Aucune raie commune n'ayant été repérée, les fréquences correspondent uniquement aux raies du NO_2SO_3F.

Nous reportons dans le tableau suivant nos résultats comparés à ceux des auteurs déjà cités.

La fréquence 1406 cm^{-1} peut être attribuée sans ambiguïté à l'ion $NO_2^+(\nu_1)$ qui serait seule visible en Raman pour une structure linéaire du groupe $\mathcal{D}_{\infty}h$.

Selon les résultats de Siebert ([4]) complétés par Sharp ([7]) dans une étude infrarouge des fluorosulfates, nous pensons pouvoir attribuer les fréquences

413 cm^{-1} à ν_6(E), 563 cm^{-1} à $\nu_3(A_1)$, 597 cm^{-1} à ν_5(E), 1080 cm^{-1} à $\nu_1(A_1)$ et la raie dédoublée d'intensité très faible à 1280-1300 cm^{-1} à ν_4(E). Sharp [7] indique que la valeur de 786 cm^{-1} attribuée par Siebert [4] à la liaison S—F lui semble beaucoup trop élevée et interprète ceci comme un effet de solvatation. Suivant ce raisonnement nous pensons pouvoir attribuer la large bande de 740 à 765 cm^{-1} à la liaison S—F. Celle à 393 cm^{-1} peut être attribuée au groupement FSO_3^- par analogie avec l'acide.

Tableau des nombres d'onde (en cm^{-1}).

NO_2SO_3F.		$NaSO_3F$.	HSO_3F.	
Les auteurs.	Milieu.	Siebert.	Les auteurs.	Gillespie.
393	–	–	385	391
413	–	409 ν_6 E_1	398	405
563	–	566 ν_3 A_1	550	550
587 (NO_2^+)	–	–	–	–
597	–	592 ν_5 (E)	562	558
740, 755, 765	–	786 ν_2 (A_1)	845	850
806	–	–	–	–
–	–	–	955	960 S—OH
1080	1083	1082 ν_1 (A_1)	1196	1178
1280, 1300	–	1287 ν_4 (E)	1227 ep	1230
1401 (NO_2^+)	1405	–	–	–
–	–	–	1430	1445

Restent deux valeurs non attribuées, l'une à 587 cm^{-1}, l'autre à 806 cm^{-1}. Or, dans un travail identique sur le perchlorate de nitryle, Nebgen, McElroy et Klodowski [8] ont émis l'hypothèse, en s'appuyant sur un travail de diffraction X fait par Truter, Cruiskshank et Jeffrey [9], que NO_2^+ était légèrement angulaire et ClO_4^- déformé. En particulier, ils attribuent la valeur de 571 cm^{-1} qui serait interdite en Raman pour la forme linéaire à $\nu_2 NO_2^+$ angulaire ($\mathcal{C}_{2v}$).

Nous avons refait le spectre Raman du perchlorate de nitryle, obtenu suivant la méthode de Goddard, Hughes et Ingold [1] et nous avons obtenu un spectre très proche du leur. En particulier, nous avons retrouvé cette fréquence de 571 cm^{-1}. Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons fait le spectre Raman du fluoroborate de nitryle (en provenance de la firme « Ozark Mahoning ») et nous avons vu en plus des valeurs attendues, une raie diffuse à 640 cm^{-1}.

L'hypothèse émise par Nebgen, Me Elroy et Klodowski [8] peut être généralisée, et l'ion NO_2^+, considéré habituellement comme linéaire à l'état libre serait légèrement angulaire à l'état lié. Une relation pourrait exister alors entre la polarité de l'anion et l'angle de NO_2^+. Cette polarisation

variable avait déjà été envisagée par (10) qui, dans des réactions d'ammonolyse de différents sels de nitryle, avait été amené à considérer une structure plus ou moins ionique suivant le sel de nitryle considéré.

Nous pensons pouvoir confirmer ces hypothèses, d'une part par l'étude Raman des sels de nitryle à l'état liquide, d'autre part par l'étude de leur réactivité chimique.

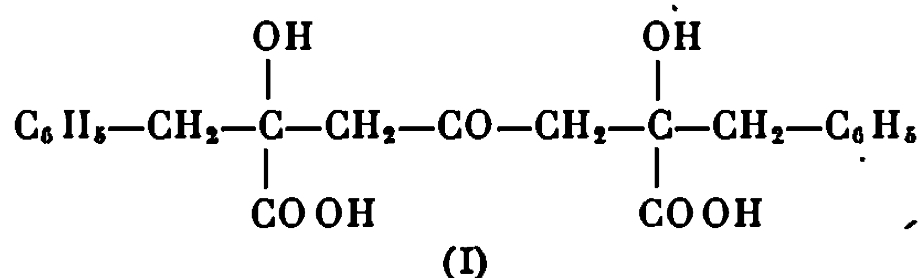
(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) D. R. Goddard, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2559-2575.
(2) A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1053-1060.
(3) D. J. Millen, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2608.
(4) H. Siebert, *Z. anorg. allgem. Soc.*, 283, 1957, p. 15.
(5) R. J. Gillespie et E. R. Robinson, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 644.
(6) Résultats non encore publiés.
(7) D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3761-3764.
(8) J. W. Nebgen, A. D. Mc Elroy et H. F. Klodowski, *Inorg. Chem.*, 4, 1967, p. 1797-1799.
(9) M. R. Truter, D. W. J. Cruiskshank et G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 855.
(10) P. Vast et J. Heubel, *Comptes rendus*, 264, 1967, p. 1697.

(*Faculté des Sciences de Lille-Annappes, Service de Chimie minérale,*
B. P. n° 36, *Lille-Gare*
et *Service de Spectroscopie Raman,*
B. P. n° 36, *Lille-Gare, Nord.*)

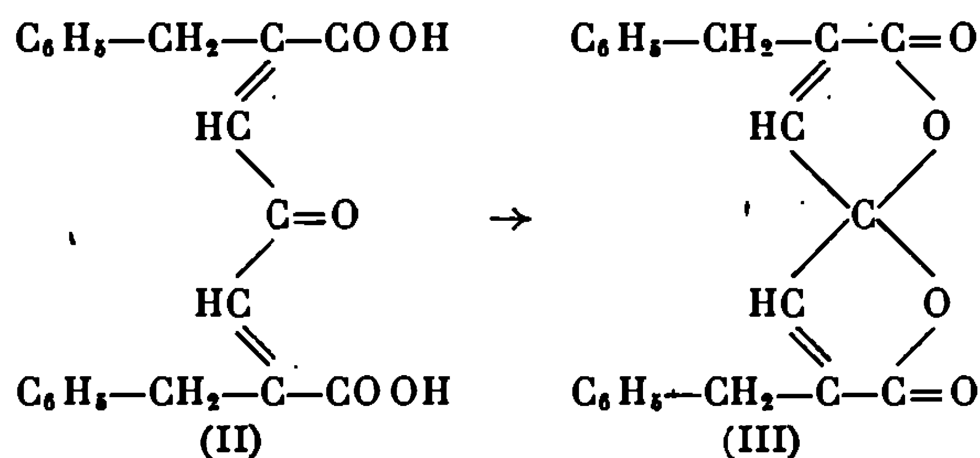
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du produit de condensation de l'acide phénylpyruvique avec l'acétylacétone : acide dibenzyl-2.6 dihydroxy-2.6 céto-4 heptane-dioïque.* Note (*) de MM. **François Schon, Louis Jung** et **Paul Cordier**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Nous avons précédemment indiqué que l'acide phénylpyruvique se condensait avec l'acétylacétone [(1), (2)] en milieu hydroéthanolique et en présence de potasse pour donner l'acide dibenzyl-2.6 dihydroxy-2.6 céto-4 heptane-dioïque (I).



La présente Note résume les résultats obtenus au cours de l'étude des propriétés chimiques de ce composé.

— Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100-110°, le diacide (I) subit une double déshydratation avec formation intermédiaire d'un diacide éthylénique (II) qui, réagissant sous la forme d'hydrate de cétone, conduit à une γ-spirodilactone (III). Rdt 58 %.



Le composé purifié dans l'éthanol se présente en cristaux incolores, F 142°.

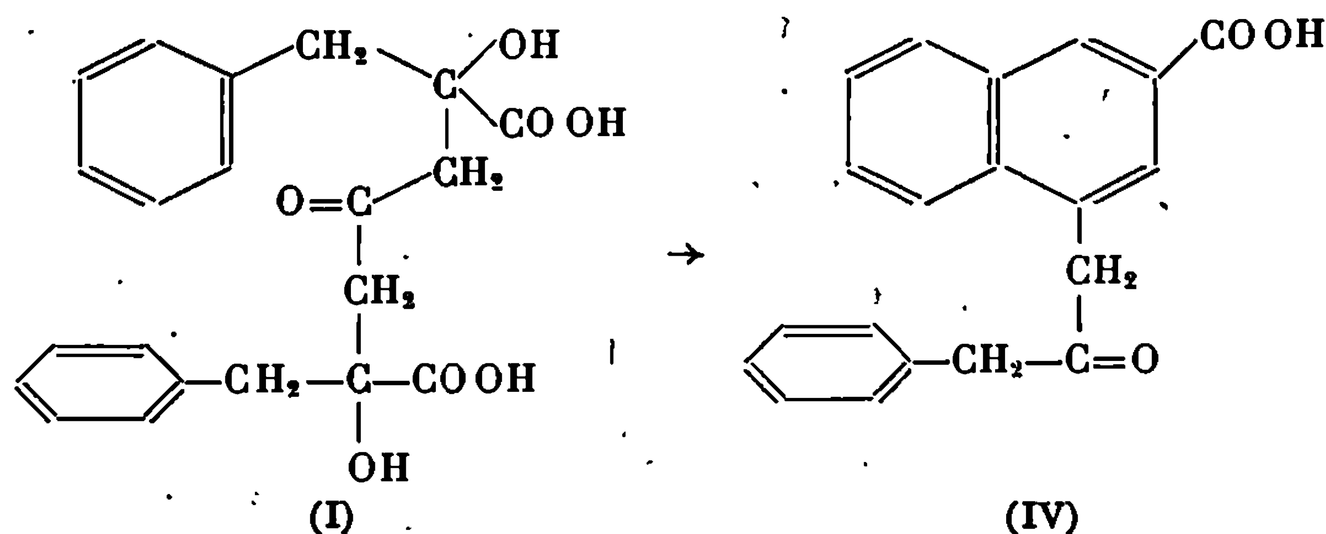
Analyse pour $C_{21}H_{16}O_4$: calculé %, C 75,89; H 4,85; trouvé %, C 76,0; H 4,66. P. M. (acidimétrie par retour) : théorie, 332; trouvé, 341.

Spectre infrarouge (KBr) : absence de bandes OH et COOH, présence d'une double bande à 1755 et 1770 cm^{-1} relative aux groupements —C=O de γ-lactone, α, β-éthylénique, présence d'une bande à 1585 cm^{-1} attribuable au groupement —C=C— conjugué au carbonyle.

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : $3{,}62.10^{-6}$: deux doublets superposés dus aux deux $—CH_2—$ couplés avec les H éthyléniques ($J_{AX} \simeq 1{,}5$ Hz); $6{,}49.10^{-6}$: deux triplets superposés dus aux 2 H éthyléniques.

— Sous l'action de l'acide sulfurique concentré à 20° le diacide (I) donne naissance à un acide (phényl-3′ propanone-2′)-1 naphtoïque-3 (IV); Rdt 25 %. La formation du cycle naphtalénique de ce dernier résulte

d'une élimination de deux molécules d'eau avec cyclisation, tandis que la chaîne phényl-3′ propanone-2′ a pour origine la dégradation du deuxième groupement α-hydroxycarboxylique du diacide (I) par l'acide sulfurique avec libération de CO et H_2O.

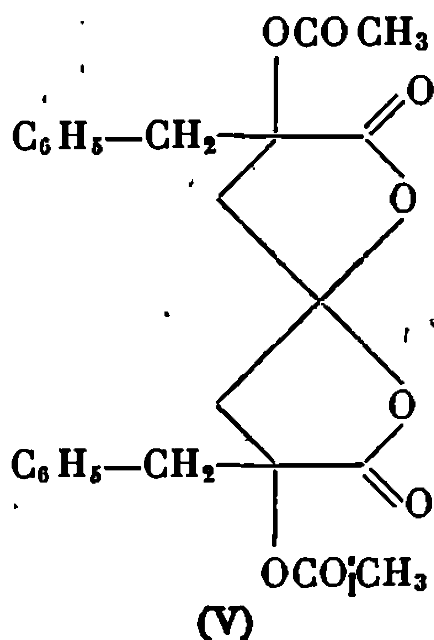


Ce composé est purifié dans le benzène additionné d'hexane, F 154°; la solution éthanolique présente une fluorescence intense en lumière ultraviolette.

Analyse pour $C_{20}H_{16}O_3$: calculé %, C 78,93; H 5,30; trouvé %, C 78,90; H 5,31. P. M. (acidimétrie) : théorie, 304; trouvé, 302,5.

Le spectre infrarouge outre les bandes à 1725 cm^{-1} (C=O cétonique) et 1655 cm^{-1} (C=O carboxylique) montre celles dues au cycle naphtalénique (1595 et 752 cm^{-1}).

— Traité par le tétracétate de plomb en milieu acétique et à chaud le diacide (I) conduit à l'ester diacétique de la di-γ-lactone (V), F 157°; Rdt 82 %.

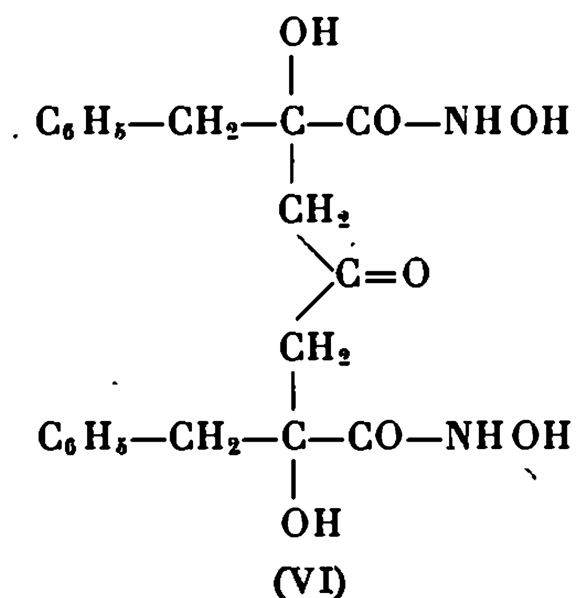


Analyse pour $C_{25}H_{24}O_8$: calculé %, C 66,36; H 5,35; trouvé %, C 66,70; H 5,39. P. M. (acidimétrie par retour) : théorie, 452; trouvé, 449.

Le spectre infrarouge montre les bandes à 1790 et 1792 cm^{-1} correspondant aux groupements C=O γ-lactoniques et les bandes à 1748-1743 cm^{-1} des carbonyles esters.

Le spectre R. M. N. ($CDCl_3$) montre en particulier les deux signaux à 2,16 et $2,05.10^{-6}$ caractérisant deux méthyles des groupements acétates et un massif de signaux entre 2,65 et $3,25.10^{-6}$ dû aux quatre groupements $—CH_2—$.

Alors que la semicarbazide et la thiosemicarbazide, comme nous l'avons indiqué [(1), (2)] donne avec l'acide (I) la semicarbazone et la thiosemicarbazone correspondantes, le chlorhydrate d'hydroxylamine donne par contre, non pas la cétoxime attendue mais, après action plus poussée en milieu tamponné par l'acétate de sodium et chauffage 4 h à 100° avec l'acide (I), un diacide hydroxamique (VI), F 237°, avec un rendement de 75 à 80 %.



(VI)

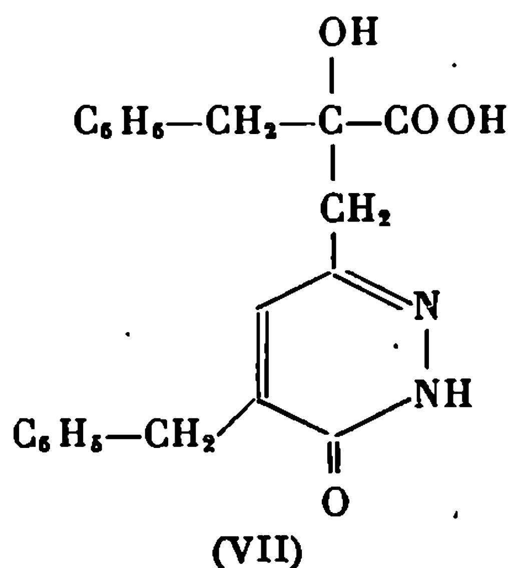
Analyse pour $C_{21}H_{24}O_7N_2$: calculé %, C 60,56; H 5,81; N 6,73; trouvé %; C 60,20; H 5,72; N 6,75. P. M. (acidimétrie) : théorie, 416; trouvé, 417.

En solution éthanolique le composé donne avec le chlorure ferrique une intense coloration rouge cerise, réaction connue des acides hydroxamiques.

Le spectre infrarouge (KBr) est en accord avec la structure (VI) : 3 420 cm^{-1} : —OH alcoolique; 3100 cm^{-1} : N—H; 2 900 et 2 705 cm^{-1} : —OH hydroxamique; 1715 cm^{-1} : —C=O cétonique; 1680 cm^{-1} : C=O amide hydroxamique; 985 cm^{-1} : —N—O.

Sous l'action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, le diacide hydroxamique conduit à un dérivé di-N-acétylé, F 164°, dont la structure est confirmée par l'analyse et le spectre infrarouge.

Après chauffage à 100° durant 30 mn avec l'hydrazine en milieu éthanolique et en présence d'acétate de sodium, le diacide (I) donne un composé azoté, F 228°, qui précipite par refroidissement du milieu réactionnel et répond à la constitution de la benzyl-4 (phényl-1' hydroxy-2' carboxy-2' propane)-6 pyridazone-3 (VII). Rdt 60 %.



(VII)

Analyse pour $C_{21}H_{20}O_4N_2$: calculé %, C 69,21; H 5,53; N 7,69; trouvé %, C 69,25; H 5,54; N 7,31. P. M. (acidimétrie) : théorie, 364; trouvé, 364.

Le spectre infrarouge montre à 3 400 cm^{-1} la bande correspondant à OH alcoolique, à 1722 cm^{-1} celle due à —C=O carboxylique, à 1649 cm^{-1} celle attribuable au —C=O du groupement lactamique et à 1600 cm^{-1} une bande due à la présence de la double liaison carbonée >C=C<.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) F. Schon, L. Jung et P. Cordier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 318.

(2) F. Schon, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1968.

(Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
2, *rue Saint-Georges, Strasbourg, Bas-Rhin.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de chlorosilanes sur diverses cétones en présence de magnésium.* Note (*) de MM. **Raymond Calas, Jacques Dunogues, Norbert Duffaut** et Mme **Claude Biran** [1], transmise par M. Charles Dufraisse.

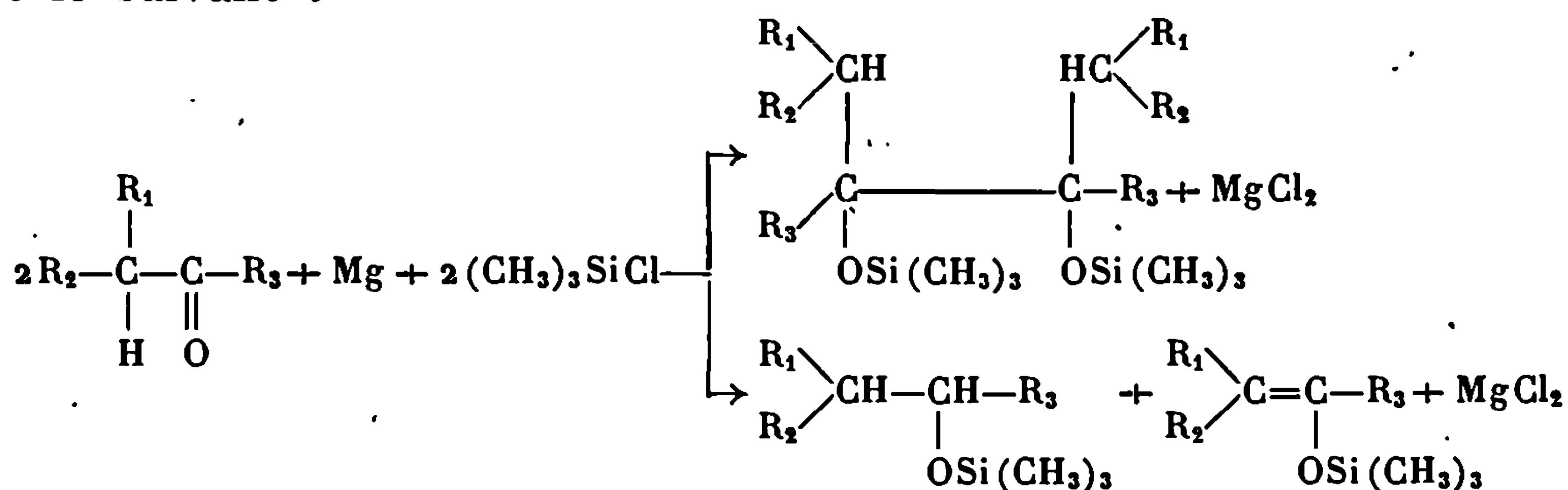
Les auteurs, dans une Note précédente, ont montré que l'action des organochlorosilanes sur les diarylcétones en présence de magnésium conduisait, d'une manière univoque, aux dérivés siliciés des pinacols correspondants. Au cours de cette étude, ils ont étendu cette méthode au cas de diverses autres cétones; suivant la cétone utilisée la réaction du type précédent s'accompagne de la formation, en proportions variables, de l'alcoxysilane et de l'énoxysilane correspondants.

Des travaux récents ont montré que le triméthylchlorosilane réagit sur la cyclohexanone en présence de sodium pour donner un mélange de cyclohexyloxy et cyclohexénoxytriméthylsilane alors qu'il se forme des quantités très faibles du pinacol silicié correspondant [2]. Il faut préciser que ce dernier type de dérivé silicié a été obtenu aussi par action du bis (triméthylsilyl) mercure sur l'acétone [3] et la fluorénone [4].

Pour notre part, nous avons étendu nos premiers travaux [5] à l'action du triméthylchlorosilane, en présence de magnésium, sur diverses cétones énolisables.

Lorsque nous mélangeons du triméthylchlorosilane, du magnésium et une cétone, en utilisant le tétrahydrofuranne comme solvant, nous observons une réaction très exothermique qui s'amorce spontanément à froid. Elle est achevée au reflux du solvant. Précisons que dans le cas de l'acétone, nous obtenons des résultats équivalents lorsque nous opérons sans T. H. F., mais avec un excès de cette cétone.

Notons en outre que, dans certains cas, l'emploi de chlorure mercurique ainsi que de l'hexaméthylphosphotriamide (H. M. P. T.) ou de la tétraméthylurée (T. M. U.) peut faciliter cette réaction dont le schéma général est le suivant :



Les proportions relatives des composés obtenus, dérivé organosilicié du pinacol, d'une part, ou alcoxysilane et énoxysilane, d'autre part, dépendent essentiellement de la nature de la cétone. La structure des produits des différentes réactions a été établie notamment par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire. En outre, en

ce qui concerne les dérivés de duplication, la spectrographie de masse nous a apporté des renseignements précis.

Les résultats obtenus avec les différentes cétones sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

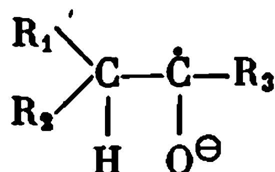
Cétone de départ.	Alcoxysilane + énoxysilane. É du mélange (°C).	Alcoxysilane + énoxysilane. Alcoxysilane formé (%).	Alcoxysilane + énoxysilane. Énoxysilane formé (%).	Dérivé silicié du pinacol. F ou É (°C).	Dérivé silicié du pinacol. %.
Acétone (*).........	$É_{755}$ 87- 95	17 % du mélange alcoxy-énoxysilane avec prédominance d'alcoxysilane		$É_{15}$ 85	35
Diéthylcétone.......	$É_{760}$ 137-138	35-37	34-36	–	$\lesssim 3$
Cyclohexanone......	$É_{15}$ 60- 70	~45	~43	F voisin de 120	<5
Acétophénone.......	$É_{25}$ 90-100	15 % du mélange alcoxy-énoxysilane		$É_2$ 150-152 F 113	50
Oxyde de mésityle...	–	10 % d'un mélange alcoxy-énoxysilane en parties à peu près égales		$É_1$ 100-105	60

(*) Dans le cas de l'acétone, nous avons observé la formation d'hexaméthyldisiloxane dans la proportion de 40 à 45 %.

En conclusion, l'action du triméthylchlorosilane sur les cétones énolisables conduit à des résultats différents de ceux qui ont été obtenus dans la série des diarylcétones.

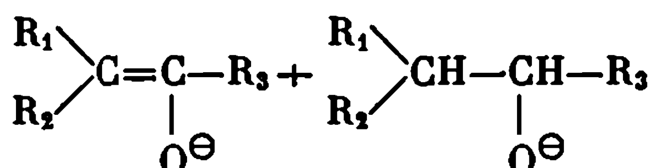
Cependant, dans certains cas, (acétophénone, acétone et oxyde de mésityle) nous observons également, à côté des alcoxy et des énoxysilanes, la formation des dérivés siliciés des pinacols correspondants avec d'assez bons rendements.

Le mécanisme proposé par Ruhlmann et coll. [2] pour expliquer l'action du triméthylchlorosilane sur la cyclohexanone en présence de sodium pourrait s'appliquer à nos résultats : il implique la formation d'un ion radical :



Ce dernier peut évoluer de plusieurs façons :

1° Dismutation en



conduisant par addition de $(CH_3)_3Si^{\oplus}$ à un mélange d'alcoxy et d'énoxysilane.

2° Fixation d'hydrogène pris au solvant conduisant à l'alcoxysilane avec $(CH_3)_3Si^{\oplus}$.

3° Perte d'hydrogène conduisant au dérivé énoxylé.

4° Duplication du radical conduisant au dérivé silicié du pinacol correspondant avec $2(CH_3)_3Si^{\oplus}$.

Cette première étude concerne un petit nombre de cétones et l'on ne peut donc en retirer des conclusions générales. Cependant, il apparaît que la duplication de l'ion radical est très faible lorsque l'encombrement stérique dans le pinacol silicié est important (cas de la diéthylcétone et de la cyclohexanone). D'autre part, la proportion du mélange alcoxy-énoxysilane semble d'autant plus forte que la cétone de départ est plus énolisable. Dans le cas particulier de l'acétone, l'étude de la réaction est poursuivie en vue de limiter la formation d'hexaméthyldisiloxane et de déterminer l'origine de ce composé.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Jacqueline Baudrin.

(2) K. Ruhlmann, A. Sitzki et C. Michael, *Chem. Ber.*, 101, n° 1, 1968, p. 285.

(3) A. G. Beaumont, R. W. Bott, C. Eaborn et R. A. Jackson, *J. Organomet. Chem.*, 6, n° 6, 1966, p. 671.

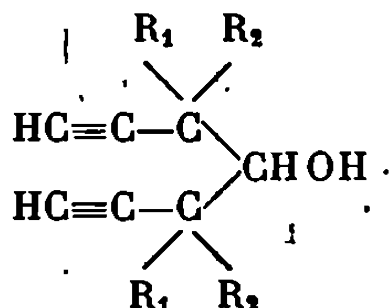
(4) E. J. Louis et G. Urry, *Tetrahedron Letters*, 29, 1968, p. 3295.

(5) R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Pisciotti et J. Dunogues, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 322.

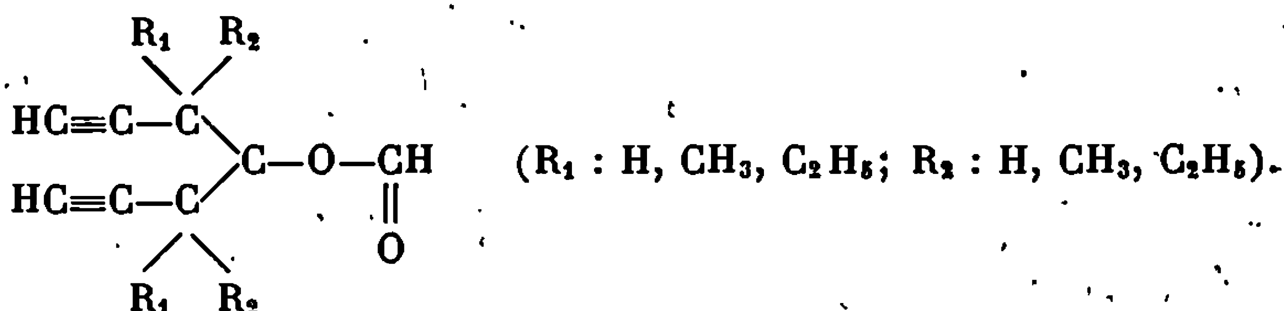
(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du silicium et de l'étain, associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité du formiate d'éthyle vis-à-vis d'organomagnésiens de bromures α-acétyléniques.* Note (*) de MM. **Hugues Driguez** et **Jean-Claude Traynard**, présentée par M. Georges Champetier.

Le formiate d'éthyle réagit sur les organomagnésiens des bromures α-acétyléniques et conduit dans tous les cas à l'alcool normalement attendu :

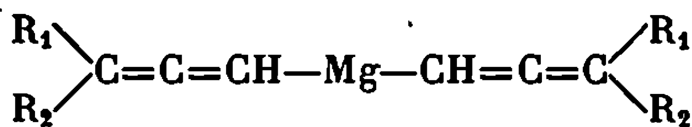


et à son produit de transestérification :



(R_1 : H, CH_3, C_2H_5; R_2 : H, CH_3, C_2H_5).

Encombrements stériques et polarité conduisent à des magnésiens alléniques de formule générale



La réaction évoluera par un transfert électronique à six centres selon Prévost ([1]) et aboutit à un alcoolate magnésien qui pourra, soit être hydrolysé et conduire à l'alcool, soit échanger son groupement fonctionnel avec le formiate d'éthyle présent dans le milieu et donner l'ester formique correspondant.

Alors qu'avec le bromure d'allyle Peiffer ([2]) obtenait des quantités équivalentes d'alcool et d'ester, lorsque l'halogénure de départ est le bromure de propargyle, le bromo-3 méthyl-3 butyne-1 ou le bromo-3 méthyl-3 pentyne-1, on obtient respectivement 25, 50 et 100 % d'ester.

L'alcool et son ester ont pu être obtenus purs par rectification, ou par chromatographie préparative en phase gazeuse bien que les températures d'ébullition ou les temps de rétention de ces deux composés soient assez voisins.

Les structures ont été confirmées par l'analyse élémentaire, la spectrométrie infrarouge et R. M. N.; les spectres des composés carbonylés présentent bien le glissement chimique du proton formique à $8{,}2.10^{-6}$.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — Le magnésien du bromure de propargyle a été préparé par la méthode de Gaudemar ([3]). Ceux du bromo-3 méthyl-3 butyne-1 et du bromo-3 méthyl-3 pentyne-1 par la méthode de Pasternak ([4]).

La condensation du formiate a été réalisée en utilisant les réactifs suivant les rapports molaires stœchiométriques. Et nous avons vérifié que les rendements en ester sont peu modifiés par la mise en œuvre d'un excès de 50 % en formiate (10 % dans le cas du bromure de propargyle).

A 0°C, on additionne goutte à goutte une mole de formiate d'éthyle diluée dans un égal volume d'éther anhydre à une mole de magnésien précédemment préparée. Le milieu réactionnel est hydrolysé par une solution saturée de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther et on sèche sur carbonate de potassium anhydre.

La séparation des différents produits diffère selon l'halogénure traitée :

a. Cas du bromure de propargyle. — L'alcool a pu être obtenu pur par distillation, l'ester a été isolé, par chromatographie en phase vapeur dans les conditions suivantes : appareil « Fractovap » modèle P, phase DEGS; programmation : 125-175°, 600 cm³/mn; catharomètre : 200; collecteur ≃ 140; gaz vecteur : He.

Hydroxy-4 heptadiyne-1.6 (C_7H_8O), $É_{3,6}$ 49°C; n_D^{19} 1,4790; d_4^{19} 0,966. R. M. calculé, 32,12; trouvé, 31,69.

Analyse élémentaire : calculé %, C 77,7; H 7,40; trouvé %, C 76,15; H 7,91.

Formiate d'hydroxy-4 heptadiyne-1.6 ($C_8H_8O_2$), $É_{3,8}$ 49,50; n_D^{24} 1,4655.

Analyse élémentaire : calculé %, C 70,5; H 5,88; trouvé %, C 69,39; H 6,22.

b. Cas du bromo-3 méthyl-3 butyne-1. — La phase liquide obtenue après une première rectification sous un vide de 2,5 mm de mercure est constituée de deux produits en quantité équivalente. L'alcool et son ester sont purifiés en chromatographie préparative dans les mêmes conditions que précédemment.

Hydroxy-4 tétraméthyl-3.3.5.5 heptadiyne-1.6 ($C_{11}H_{16}O$), F 19,5°C; n_D^{22} 1,4685; d_4^{22} 0,900.

Analyse élémentaire : calculé %, C 80,00; H 9,70; trouvé %, C 78,80; H 9,43.

Formiate d'hydroxy-4 tétraméthyl-3.3.3.5 heptadiyne-1.6 ($C_{12}H_{16}O_2$), $É_{0,05}$ 39-40°C; n_D^{20} 1,5030.

Analyse élémentaire : calculé %, C 75,00; H 8,33; trouvé %, C 74,20; H 8,65.

c. Cas du bromo-3 méthyl-3 pentyne-1. — Une première distillation permet d'obtenir deux fractions importantes à 45°C sous 1,5 mm de mercure et à 55-57°C sous 0,10 mm de mercure. On isole le carbure de duplication de Wurtz de l'ester.

Diméthyl-3.6 éthyl-3 octadiène-4.5 yne-1 ($C_{12}H_{18}$), n_D^{18} 1,477; d_4^{18} 0,845. R. M. calculé, 54,68; trouvé, 54,20.

Formiate d'hydroxy-4 diéthyl-3.5 diméthyl-3.5 heptadiyne-1.6 ($C_{14}H_{20}O_2$), $É_{0,15}$ 54-55°; n_D^{22} 1,4938; d_4^{22} 0,992.

Analyse élémentaire : calculé %, C 76,00; H 9,2; trouvé %, C 75,90; H 9,2.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) C. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1385.

(2) G. Peiffer, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 507.

(3) M. Gaudemar, *Thèse*, Paris, 1956.

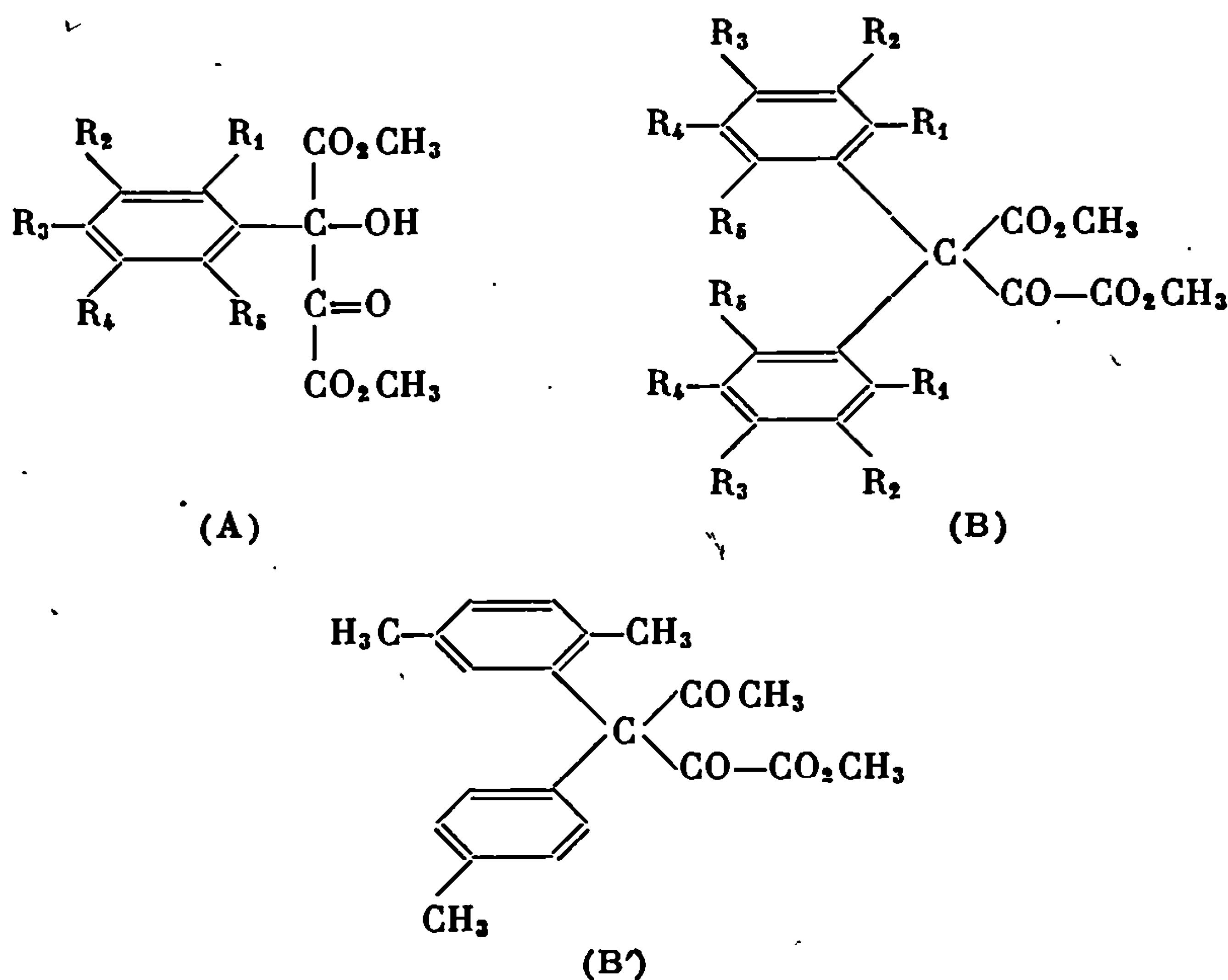
(4) Y. Pasternak, *Thèse*, Marseille, 1964.

(*École de Chimie et Département de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse,
Marseille-Saint-Jérôme, 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du dioxosuccinate de méthyle avec quelques hydrocarbures aromatiques et éthers phénoliques.* Note (*) de MM. **Nguyen Dinh An** et **Ernest Cerutti**, présentée par M. Georges Champetier.

Par condensation du dioxosuccinate de méthyle avec des hydrocarbures aromatiques ou des éthers phénoliques en présence d'acide sulfurique concentré, on obtient principalement des esters diaryl-2.2 oxo-3 succiniques. Ces esters, traités par la potasse alcoolique, se scindent quantitativement en acide oxalique et acides diarylacétiques.

Le dioxosuccinate de méthyle $H_3COCO-CO-CO-COOCH_3$ a été obtenu pour la première fois en 1947 par Fox [1] en utilisant la méthode préconisée par Anschütz et Parlato [2] pour préparer l'ester éthylique. Ses produits de condensation avec les phénols parasubstitués, d'une part et les amines aromatiques, d'autre part, ont été étudiés récemment par l'un de nous [3] et par A. Martinet [4]. Il nous a paru intéressant d'étendre ces recherches aux hydrocarbures aromatiques et aux éthers phénoliques dans le but d'obtenir, soit des esters aryl-2 hydroxy-2 oxo-3 succiniques (A), soit des esters diaryl-2.2 oxo-3 succiniques (B).



La réaction s'effectue en présence d'acide sulfurique concentré aux environs de + 10°C, sous agitation énergique. Le dioxosuccinate de

TABLEAU I.

Composé aromatique mis en œuvre.		Produit de condensation.	Rdt % ([a]).	F_f (°C).	ν (C=O) cm^{-1} des composés de type (A) et (B). ([b]).	Produit obtenu par action de KOH aie F_f (°C).
Toluène	(B)	$R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$; $R_3 = CH_3$	72	135	1733, 1760	(D) 144 ([5])
Éthylbenzène	(B)	$R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$; $R_3 = C_2H_5$	56	75	1733, 1762	(D) 84
Isopropylbenzène	(B)	$R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$; R_3 = iso. Pr	55	114-116 ([e])	1731, 1757	(D) 161,5
Orthoxylène	(B)	$R_1 = R_2 = R_5 = H$; $R_3 = R_4 = CH_3$	60	113	1712, 1733, 1742	(D) 114 ([6])
Métaxylène	(B)	$R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = R_5 = CH_3$	55	142.	1711, 1728, 1751	(D) 186
Anisole	(B)	$R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$; $R_3 = OCH_3$	72	98-99	1732, 1739, 1756	(D) 112 [([5]), ([6])]
Phénétole	(B)	$R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$; $R_3 = OC_2H_5$	62	131	1732, 1751, 1763	(D) 72-73 [([5]), ([6])], ([f])
Paraxylène	(A)	$R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_1 = R_5 = CH_3$	42	109	1721, 1742	(C) 114,5 ([7])
Mésitylène	(A)	$R_2 = R_4 = H$; $R_1 = R_3 = R_5 = CH_3$	30 ([c])	98,5	1745, 1755, 1775	(C) 152 ([8])
Paraxylène puis toluène	(B)	[Formule (B')]	73 ([d])	138	1718, 1733, 1748	(D') 131,5

([a]) Calculé à partir du dioxosuccinate de méthyle.

([b]) Les spectres d'absorption infrarouge de tous nos composés ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman » I. R. 9.

([c]) A côté de ce produit de type A nous avons également isolé avec un rendement de 30 % une substance en paillettes brillantes, F_f 129,5, qui répond à la formule brute $C_{15}H_{16}O_6$, dont la structure est actuellement à l'étude.

([d]) Ce rendement est calculé, non à partir du dioxosuccinate de méthyle, mais du composé intermédiaire (A) : le (diméthyl-2.5 phényl)-2 hydroxy-2 oxo-3 succinate de méthyle.

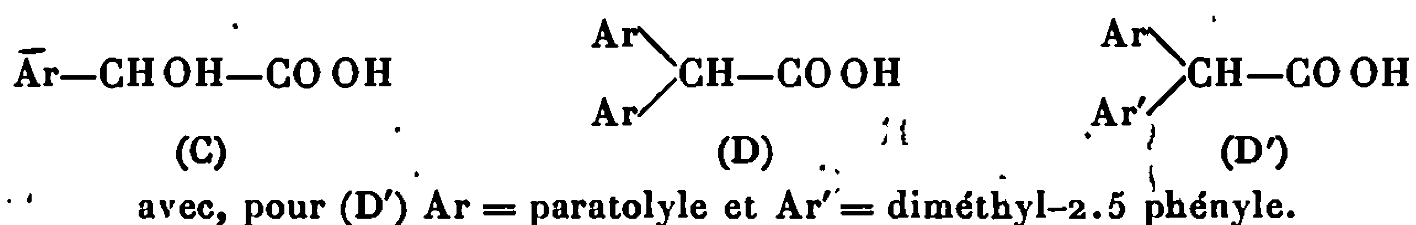
([e]) Ce composé a également été obtenu sous une autre forme, F_f 96-98°C.

([f]) Cet acide doit être dimorphe car Esteva ([6]), ainsi que Fritsch et Feldmann ([5]) le décrivent comme fondant à 114°.

méthyle est mis en œuvre sous forme de dihydrate $C_6H_6O_6, 2H_2O$, solide incolore, F_i 145° ([3]).

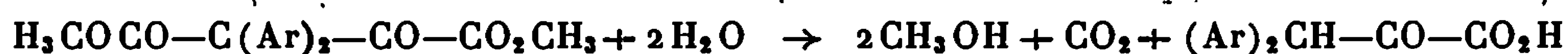
Nous avons obtenu des esters diaryl-2.2 oxo-3 succiniques de type B avec le toluène, l'éthylbenzène, l'isopropylbenzène, les ortho- et métaxylènes, l'anisole et le phénétole alors que le benzène ne semble pas réagir dans ces conditions. Le paraxylène et le triméthyl-1.3.5, benzène ou mésitylène donnent, par contre, uniquement des composés de type A. Nous avons montré enfin que le (diméthyl-2.5 phényl)-2 hydroxy-2 oxo-3 succinate de méthyle se condense avec le toluène en présence d'acide sulfurique concentré, à froid, pour donner un composé de type (B) que l'on peut qualifier de « mixte » puisqu'il renferme deux noyaux aromatiques différents : le (diméthyl-2.5 phényl)-2 *p*-tolyl-2 oxo-3 succinate de méthyle, F_i 138° [formule (B')].

Les composés ainsi préparés, subissent la « coupure acide » caractéristique des esters β-cétoniques, par action de la potasse méthanolique à chaud. Il précipite quantitativement une molécule d'oxalate de potassium, tandis que les acides arylglycoliques (C) ou diarylacétiques (D) sont obtenus avec des rendements de 80 à 85 % après recristallisation.



avec, pour (D') Ar = paratolyle et Ar' = diméthyl-2.5 phényle.

Nous avons enfin tenté l'hydrolyse acide de nos composés de type (B) par action d'un mélange d'acides acétique et chlorhydrique concentrés à l'ébullition, suivant la méthode préconisée par P. Cordier ([9]). Nous pensions accéder ainsi à des acides diaryl-3.3 pyruviques :



$$H_3COCO—C(Ar)_2—CO—CO_2CH_3 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3OH + CO_2 + (Ar)_2CH—CO—CO_2H$$

En réalité, comme l'a montré J. Schreiber ([10]), l'hydrolyse des esters oxalacétiques β-disubstitués, doit s'effectuer en deux étapes, la fonction ester la moins encombrée s'hydrolysant en premier pour donner des monoesters de la forme $H_3COCO—C(R_1)(R_2)—CO—COOH$. C'est bien ce que nous avons observé; il ne nous a d'ailleurs pas été possible, dans notre cas, d'hydrolyser la seconde fonction ester. A partir des bis-paratolyl-2.2 et bis-(diméthyl-2.4 phényl)-2.2 oxo-3 succinates de méthyle, nous avons isolé les monoesters correspondants $H_3COCO—C(Ar)_2—CO—COOH$ sous forme de sels de S-benzyl-isothiouronium fondant respectivement à 174 et 180°.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

([1]) H. H. Fox, *J. Org. Chem.*, 12, 1947, p. 535.

([2]) R. Anschütz et E. Parlato, *Ber.*, 25, 1892, p. 1975.

([3]) E. Cerutti, *Thèse Sciences*, Besançon, 1963; *Annales scientifiques de l'Université de Besançon*, 1963, p. 1-80.

([4]) A. MARTINET, *Thèse Sciences*, Besançon, 1967; *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1548 et 2063.
([5]) P. FRITSCH et F. FELDMANN, *Ann. Chem.*, 306, 1899, p. 81.
([6]) G. ESTEVA, *Thèse d'Université*, Nancy, 1910.
([7]) J. L. RIEBSOMER et J. IRVINE, *Organic Synthses*, 25, 1945, p. 33.
([8]) E. FEITH, *Chem. Ber.*, 24, 1891, p. 3545.
([9]) P. CORDIER, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 848.
([10]) J. SCHREIBER, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1039.

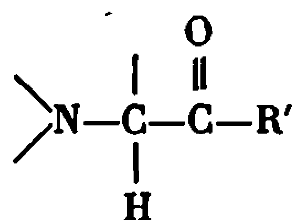
(Laboratoire de Chimie organique,
1er Cycle de la Faculté des Sciences,
La Bouloie, Besançon, Doubs.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparée de l'action de différents composés organomagnésiens mixtes sur quelques α-aminocétones.* Note (*) de
MM. Antoine Gaset et Armand Lattes, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des organomagnésiens mixtes sur les α-aminocétones conduit aux mêmes réactions compétitives d'énolisation, réduction et addition que les cétones. L'énolisation est d'autant plus forte que le solvant est plus basique et le magnésien plus encombré.

Bien qu'il existe de nombreux travaux relatifs à l'action des solutions de Grignard sur les cétones, on trouve peu de résultats concernant cette action sur les aminocétones.

Les α-aminocétones



présentant au moins un atome d'hydrogène sur un des atomes de carbone directement lié au carbonyle, sont fortement énolisables et leur réactivité vis-à-vis des magnésiens doit en être influencée. Des essais préalables de deutériation ([1]) ont montré à cet égard, que les hydrogènes portés par l'atome de carbone compris entre les deux groupements fonctionnels sont les plus mobiles.

M. Miocque et coll. [([2]), ([3])], ont déjà mentionné que les difficultés d'éthynylation d'aminocétones hétérocycliques du type $C_5H_4NCH_2COR$ et même les échecs observés avec la picoline, devaient être liés à leur énolisation.

Aucune étude systématique n'ayant été entreprise, nous nous sommes proposés d'étudier l'action des composés organomagnésiens sur des α-aminocétones.

Quatre types de réactions peuvent être observés :

— énolisation, redonnant par hydrolyse l'aminocétone initiale;

— réduction, permettant l'obtention d'aminoalcool secondaire;

— addition, conduisant aux aminoalcools tertiaires;

— condensation, donnant des produits plus lourds.

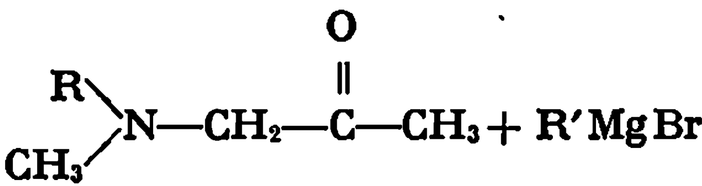
Dans tous les cas étudiés ici, ce dernier type de réaction n'a pu être mis en évidence.

Les conditions opératoires étant un facteur essentiel de l'orientation de ces réactions, nous avons fait varier les trois paramètres suivants : aminocétone, solvant, magnésien.

Toutes les réactions sont effectuées à 0°C lorsque l'éther est utilisé comme solvant et à température ambiante dans les autres cas.

L'introduction de l'aminocétone dans la solution des magnésiens dans les solvants choisis se traduit, dans le cas de l'éther et de la triéthylamine,

TABLEAU I.



e : % énolisation; *r* : % réduction; *a* : % addition.

R'.	R.	Solvants. C_6H_6. *e*.	*r*.	*a*.	Et_2O (0°C). *e*.	*r*.	*a*.	THF. *e*.	*r*.	*a*.	Et_3N. *e*.	*r*.	*a*.
CH_3—	C_6H_5	25	0	75	39	0	61	44	0	56	Magn. insol.		
	C_6H_{11}	41	0	59	59	0	41	65	0	45			
	CH_3	48	0	52	64	0	36	69	0	31			
C_2H_5—	C_6H_5	20	0	80	22	0	78	25	0	75	80	0	20
	C_6H_{11}	35	1	64	41	2	57	44	2	54	84	2	14
	CH_3	46	3	51	52	3	45	56	3	41	89	4	7
$(CH_3)_2CH$—	C_6H_5	30	9	61	41	8	51	68	21	11	87	13	0
	C_6H_{11}	34	11	55	45	8	47	56	14	30	80	12	8
	CH_3	48	7	45	53	7	40	55	9	36	78	6	16
$(CH_3)_3C$—	C_6H_5	99	ε	0	99	ε	0	99	ε	0	99	ε	0
	C_6H_{11}	99	ε	0	99	ε	0	99	ε	0	99	ε	0
	CH_3	99	ε	0	99	ε	0	99	ε	0	99	ε	0

par la formation d'un produit visqueux jaune insoluble se formant instantanément. Dans les autres solvants, on obtient une solution limpide.

Le tableau I rassemble les résultats obtenus dans les différentes conditions. Les chiffres portés dans ce tableau indiquent des proportions relatives, ils résultent :

1° Pour l'énolisation : du dosage chromatographique des gaz ; méthane, éthane, propane ou isobutane. Ces chiffres ont été confirmés, après hydrolyse du milieu réactionnel, par caractérisation et dosage chromatographique de l'aminocétone.

2° Pour la réduction : du dosage chromatographique des alcènes : éthylène, propène, isobutène, confirmé par caractérisation et dosage des aminoalcools secondaires.

3° Pour l'addition : du dosage chromatographique des aminoalcools tertiaires, séparés par distillation et chromatographie préparative, puis caractérisés par leurs spectres de R. M. N.

Au cours des dosages chromatographiques, nous avons tenu compte des différentes solubilités des gaz dans les divers solvants.

L'examen de ce tableau amène les remarques suivantes :

1° Pour un même magnésien et un même solvant, le taux d'énolisation augmente toujours, pour les différents radicaux R, dans le sens suivant :



$$C_6H_5 < C_6H_{11} < CH_3$$

L'étude infrarouge de ces α-aminocétones montre que les bandes $>C=C<$ attribuées à l'énol augmentent, pour un même solvant, dans le même sens.

Nous avons également constaté par infrarouge que la seule présence du solvant sur l'aminocétone n'avait pas d'influence sur son énolisation. En effet, l'intensité des bandes $\rangle C=C \langle$ est identique quelle que soit la polarité ou la basicité du solvant.

2° Dans le benzène, l'éther et le THF les trois premiers magnésiens se comportent avec les α-aminocétones comme avec les cétones [(4), (5), (6)].

Le bromure de *t*-butylmagnésium qui, dans le cas des cétones, favorise la réduction (7), conduit, avec les α-aminocétones étudiées, à une énolisation complète. Ceci doit être attribué à l'encombrement stérique et au fort caractère acide de ce magnésien.

3° Dans la triéthylamine, qui est le plus basique des quatre solvants utilisés, l'énolisation est prépondérante.

4° La réaction du bromure d'isopropylmagnésium sur les α-aminocétones dans le THF et la triéthylamine donne une inversion dans la progression des valeurs de l'énolisation au profit de l'addition.

Ces quatre remarques nous conduisent à formuler quelques hypothèses concernant l'action des magnésiens sur les α-aminocétones.

Comme l'a déjà souligné R. Hamelin (7), deux réactions compétitives principales peuvent être dégagées de l'action sur les cétones :

— compétition : addition — (réduction + énolisation);

— compétition : réduction—énolisation.

Dans le cas des α-aminocétones étudiées, on observe également cette même compétition, mais il se produit quelques faits aberrants soulignés dans la quatrième remarque et la deuxième partie de la deuxième remarque.

Nous pensons que ces phénomènes peuvent s'expliquer :

— par la formation d'un complexe solvaté : aminocétone magnésien;

— à partir de la différence de basicité entre le carbonyle et le solvant.

Le problème de la participation de l'azote à la formation du complexe est actuellement abordé de deux façons :

— éloignement des deux fonctions;

— étude des réactions des magnésiens symétriques.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) A. Gaset, L. Lafaille, A. Verdier et A. Lattes, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(2) M. Miocque, P. Duhamel et J. A. Gautier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 227.
(3) J. A. Gautier, M. Miocque et C. Lafontaine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1117.
(4) B. F. Landrum et Chas. T. Lester, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 4954.
(5) B. F. Landrum et Chas. T. Lester, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, p. 5797.
(6) Gus. A. Ropp, Robt. W. Kennedy, B. F. Landrum et Chas. T. Lester, *J. Org. Chem.*, 23, 1968, p. 1557.
(7) R. Hamelin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1411.
(8) A. Kirrmann et J. Rabesiaka, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2370.

(*Institut National des Sciences appliquées et Laboratoire de Pétroléochimie, Nouvelle Faculté des Sciences,* 118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'influence des solvants et des sels métalliques utilisés dans les réactions de dimérisations obtenues à partir des organolithiens.* Note (*) de MM. **Robert Pallaud** et **Jean-Marie Pleau**, transmise par M. Georges Champetier.

Étude de l'action de différents halogénures anhydres, utilisés comme amorceurs de réactions de dimérisations par voies radicalaires, sur les organolithiens, en solution dans l'éther ou dans le benzène, en présence de bromure d'éthyle.

Nous avons précédemment montré ([1]) le rôle des solvants et des sels métalliques dans les réactions de dimérisation par l'intermédiaire de radicaux libres, obtenus à partir des réactifs de Grignard.

Afin de compléter cette étude, nous avons examiné l'influence de ces mêmes facteurs sur les organolithiens aromatiques et cyclaniques.

En présence de bromure d'éthyle et de faibles quantités de chlorure de métaux de transition (0,0125 mole), on obtient à partir de l'organolithien (0,17 mole) le dimère correspondant à l'organométallique.

On peut admettre par analogie un mécanisme rationnel semblable à celui qui a été indiqué précédemment, en invoquant la formation transitoire d'un composé organique de cobalt instable ([1]).

Influence des solvants. — Nous avons choisi deux solvants : d'une part, le benzène (solvant non polaire; constante diélectrique : 2,28) et, d'autre part, l'éther (moment dipolaire : 1,15; constante diélectrique : 4,33). Ce dernier solvant par suite de sa structure présente des caractères d'une base de Lewis. Les résultats sont groupés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau I.

Amorceur : chlorure de cobalt anhydre.

Organolithiens.	Dimère.	Benzène (%).	Éther (%).
Phényllithium	Diphényle	90	51
Benzyllithium	Bibenzyle	65	58
Phényl-3 propyllithium	Diphényl-1.6 hexane	55	39
β-isopropyllithium benzène	Diphényl-2.5 hexane	62	55
Cyclopentyllithium	Bicyclopentyle	55	43
Cyclohexyllithium	Bicyclohexyle	82	48
Cycloheptyllithium	Bicycloheptyle	32	26
Cyclohexylméthyllithium	Bicyclohexyl-1.2 éthane	32	25

Tableau II.

Amorceur : tétrachlorure de titane.

Organolithiens.	Dimères.	Benzène (%).	Éther (%).
Phényllithium	Diphényle	60	37
Cyclohexyllithium	Dicyclohexyle	53	45

L'examen de ces résultats montre que les meilleurs rendements sont obtenus lorsqu'on utilise le benzène comme solvant, quel que soit l'amorceur (chlorure de cobalt ou tétrachlorure de titane). Des résultats analogues sont obtenus, si l'on remplace ces deux composés minéraux par d'autres sels métalliques, tels que l'oxychlorure de vanadium, ou le chlorure de nickel).

On peut invoquer, pour expliquer ces résultats, l'influence de la constante diélectrique élevée. Mais aussi, l'existence de l'effet cage ([2]) plus important dans le cas du benzène, facilitant la réaction de dimérisation.

INFLUENCE DE L'AMORCEUR. — Ce sont les produits de réduction des sels métalliques qui agissent comme agents propagateurs. Nous avons utilisé les sels métalliques suivants : chlorure de cobalt, tétrachlorure de titane, oxychlorure de vanadium.

TABAEAU III.

Solvant : benzène.

Lithiens.	Dimères.	Chlorure de cobalt (%).	Tétrachlorure de titane (%).	Oxychlorure de vanadium (%).
Phényllithium	Biphényle	90	55	63
Cyclohexyllithium	Bicyclohexyle	82	55	62

TABLEAU IV.

Solvant : éther.

Lithiens.	Dimères.	Chlorure de cobalt (%).	Tétrachlorure de titane (%).	Oxychlorure de vanadium (%).
Phényllithium	Biphényle	51	31	38
Cyclohexyllithium	Bicyclohexyle	48	45	64

L'examen de ces résultats nous montre que les dimères organiques obtenus sont identiques quel que soit l'amorceur, seuls les rendements diffèrent, et semblent dépendre de la nature des sels métalliques utilisés, c'est toujours le chlorure de cobalt qui donne les résultats les plus élevés.

On remarque aussi que les rendements sont moins élevés dans les réactions conduisant à la production de dimères cyclaniques. Les faits peuvent s'expliquer, en invoquant l'effet stérique, dû à la configuration structurale non planaire des cyclanes ([3]).

Enfin, on observe, un rendement plus élevé en diphényl-2.5 hexane, provenant de la dimérisation du β-isopropyllithium benzène, que celui du diphényl-1.6 hexane provenant de la dimérisation du phényl-3 propyllithium. Ceci paraît dû à la différence de structure de ces deux composés aromatiques.

Ces résultats confirment ceux qui ont été précédemment exposés pour les organomagnésiens; les lithiens semblent donc se comporter d'une manière analogue ([1]).

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) R. Pallaud et J. M. Pleau, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 316.

(2) F. Rabinovitch, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 1504.

(3) J. B. Pridham, *Terpenoids in plants*, Academic Press, London and New York, 1967, p. 27.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation prototropique des diéthylthio- et diphénylthio-3.4 crotonates d'éthyle.* Note (*) de MM. **Michel Verny** et **Roger Vessière**, transmise par M. Henri Normant.

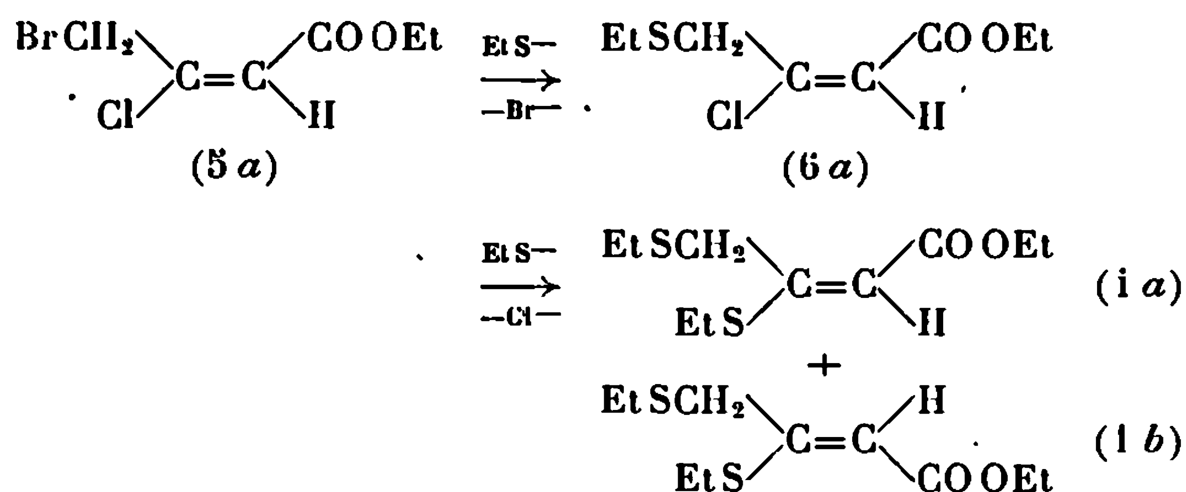
Les esters crotoniques de structure $CH_2SR—CSR=CH—COOEt$ *cis* et *trans* (R = Et ou Ph) s'isomérisent facilement par prototropie $\gamma \rightarrow \alpha$. Cette transposition est stéréosélective, chacun des deux isomères crotoniques donnant naissance préférentiellement au dérivé vinylacétique de même dénomination.

Le diphénylthio-3.4 crotonate d'éthyle *cis* (2 *a*) [1], obtenu comme produit secondaire de la réaction de PhSNa sur le chloro-2 butyne-3 oate d'éthyle [2], subit spontanément, à la température ordinaire, une lente isomérisation qui donne naissance aux diphénylthio-3.4 butène-3 oates d'éthyle *cis* (4 *a*) et *trans* (4 *b*) [1].

Afin de mieux étudier ce phénomène, nous avons cherché à préparer, en plus du composé (2 *a*), son stéréoisomère (2 *b*), ainsi que leurs homologues thioéthoxylés (1 *a*) et (1 *b*), en réalisant la substitution par PhSNa et EtSNa des chloro-3 bromo-4 crotonates d'éthyle *cis* (5 *a*) et *trans* (5 *b*) [3].

1. Obtention et isomérisation des diéthylthio-3.4 crotonates d'éthyle *cis* (1 *a*) et *trans* (1 *b*). — L'addition mole pour mole de EtSNa au dihalogénure (5 *a*), chacun des réactifs étant utilisé en solution éthanolique sensiblement molaire, se traduit par une précipitation de NaBr qui accompagne la formation du chloro-3 éthylthio-4 crotonate d'éthyle *cis* (6 *a*).

La réaction de ce composé avec EtSNa conduit à des résultats plus complexes : si le nucléophile est utilisé en défaut, on observe la formation des diéthylthio-3.4 crotonates d'éthyle *cis* (1 *a*) et *trans* (1 *b*), dans un rapport variant assez largement d'une expérience à l'autre (de 35 à 65 % en isomère *cis*).



Lorsqu'on utilise le nucléophile en excès, on obtient, à côté du composé (1 *a*), un mélange des diéthylthio-3.4 butène-3 oates d'éthyle *cis* (3 *a*) et *trans* (3 *b*). Ces dérivés proviennent de la transposition des précédents en milieu basique, comme le confirme l'action de la diéthyl-

TABLEAU I.

Spectres R. M. N. et infrarouges.

Spectres R. M. N. : Appareil « Varian » A 60, solvant CCl_4, référence interne $(CH_3)_4Si$.
Spectres infrarouges : Appareil « Perkin-Elmer » 337.

Nº	Structure.	δ_α (10^{-6}).	δ_γ (10^{-6}).	$J_{\alpha\gamma}$ (Hz).	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1}).
(1 *a*).......	$EtSCH_2$, EtS >C=C< COOEt, H	5,47	3,94	0	1705	1590
(1 *b*).......	$EtSCH_2$, EtS >C=C< H, COOEt	5,76	3,43	0,7	1705	1590
(2 *a*).......	$PhSCH_2$, PhS >C=C< COOEt, H	5,17	4,38	0	1705	1600
(6 *a*).......	$EtSCH_2$, Cl >C=C< COOEt, H	6,06	3,98	0	1720	1630
(7 *a*).......	$PhSCH_2$, Cl >C=C< COOEt, H	5,94	4,32	0	1720	1630
(7 *b*).......	$PhSCH_2$, Cl >C=C< H, COOEt	6,02	3,72	1	1725	1640
(3 *a*).......	EtS, H >C=C< SEt, CH_2—COOEt	3,18	6,33	1	–	–
(3 *b*).......	EtS, H >C=C< CH_2—COOEt, SEt	3,32	6,22	0	1740	1590
(4 *a*).......	PhS, H >C=C< SPh, CH_2—COOEt	3,16	6,76	0,7	–	–
(4 *b*).......	PhS, H >C=C< CH_2—COOEt, SPh	3,40	6,63	0	1740	1585

amine sur les esters (1 *a*) et (1 *b*) : l'isomérisation du second de ces dérivés est rapide et totale, celle de son stéréoisomère (1 *a*) étant plus lente et limitée à 50 % environ.

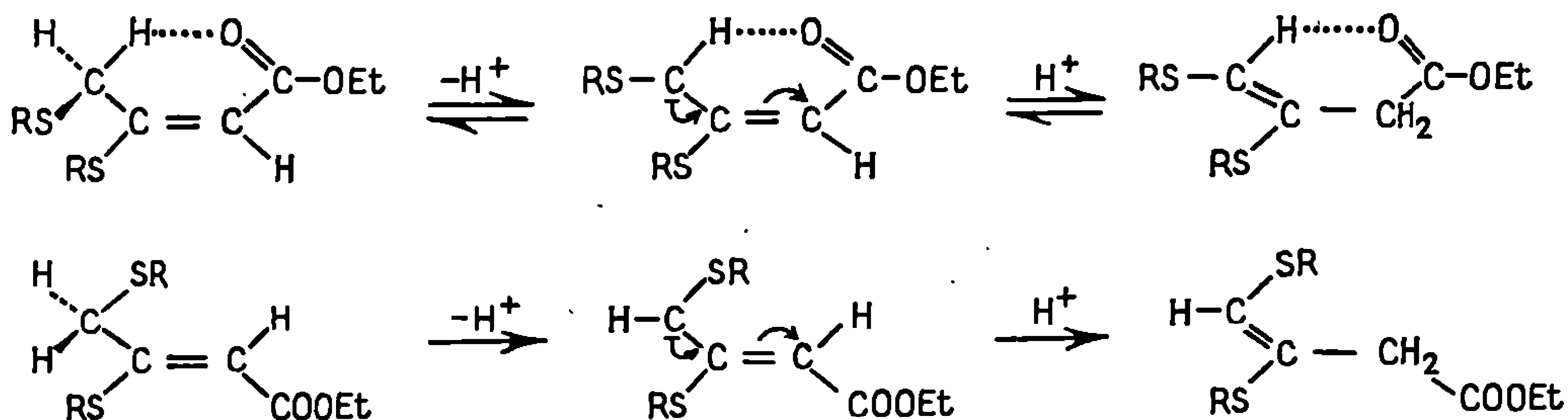
Ces transpositions ne se produisent pas spontanément en absence d'agent basique à la température ordinaire. En revanche, la chaleur peut provoquer l'isomérisation prototropique de l'ester crotonique *trans* (1 *b*), et, dans une moindre mesure, celle de l'isomère *cis* (1 *a*), de sorte que ces produits ne peuvent être isolés par C. P. V. préparative. Dans les mêmes conditions, on observe également une transformation partielle de l'ester (3 *a*) en son stéréoisomère, qui compromet de même la séparation de ces deux composés.

Nous avons cependant pu établir, en traitant par la diéthylamine des mélanges (1 *a*) + (1 *b*) de compositions différentes, et en exploitant l'inégalité des vitesses de transformation des deux esters, que l'isomérisation du dérivé *cis* (1 *a*) conduit préférentiellement au composé (3 *a*) (70-75 %), et celle du dérivé *trans* (1 *b*), à l'isomère (3 *b*) (plus de 80 %).

2. Isomérisation des diphénylthio-3.4 crotonates d'éthyle *cis* (2 *a*) et *trans* (2 *b*). — La réaction de PhSNa sur l'ester (5 *a*) est entièrement stéréospécifique. Elle conduit, en un premier stade, au chloro-3 phénylthio-4 crotonate d'éthyle *cis* (7 *a*), puis au diphénylthio-3.4 crotonate d'éthyle *cis* (2 *a*). Cet ester s'isomérise partiellement (70 %) en milieu basique, ou même spontanément ([3]) au bout de plusieurs jours. Le diphénylthio-3.4 butène-3 oate d'éthyle *cis* (4 *a*), formé en prédominance (60-75 %) à l'issue de cette transformation, s'isomérise à son tour lentement, dès la température ordinaire, en son stéréoisomère (4 *b*).

Au départ de l'ester (5 *b*), la réaction de PhSNa produit, en premier lieu, le chloro-3 phénylthio-4 crotonate d'éthyle *trans* (7 *b*), mais ensuite, au lieu du diphénylthio-3.4 crotonate d'éthyle *trans* (2 *b*), on obtient directement les esters vinylacétiques (4 *a*) et (4 *b*) (rapport *cis/trans* = 10/90). On peut en conclure que l'isomérisation de l'ester (2 *b*) normalement attendu est instantanée, et presque entièrement stéréosélective.

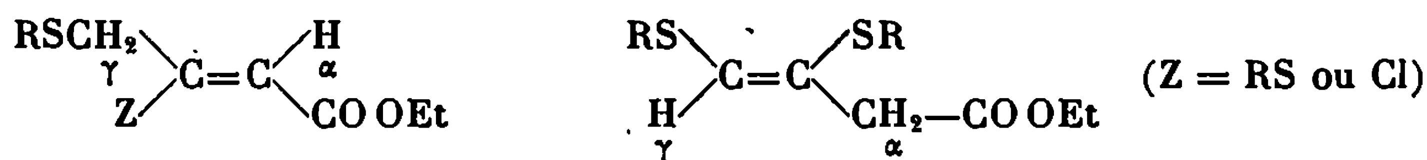
3. Discussion. — La formation préférentielle de l'ester vinylacétique *cis* à partir du dérivé crotonique de même dénomination peut se justifier en admettant la persistance, au cours du processus de transposition, d'un pont hydrogène entre le groupement COOEt et les protons en γ. Cette particularité expliquerait aussi que les esters crotoniques *cis* soient moins sensibles à l'influence du milieu basique, et s'isomérisent plus difficilement que leurs stéréoisomères. Dans le cas de ces derniers, la production sélective de l'ester vinylacétique *trans*, favorisée par les facteurs stériques, semble normale :



La transformation prototropique des dérivés crotoniques en leurs isomères vinylacétiques, si elle s'observe moins fréquemment que la réaction inverse, n'est cependant pas exceptionnelle. Elle se produit dans le

cas de composés possédant, en position 4, un substituant capable de stabiliser la double liaison par effet mésomère. Il en est ainsi des groupements SR, comme l'ont montré les travaux de Hine (4).

La détermination des configurations des composés (1), (2), (3), (4), (6), (7), repose sur la comparaison des constantes de couplage $J_{\alpha\gamma}$ pour chaque couple de stéréoisomères, selon un critère que nous avons déjà utilisé, notamment dans le cas des esters (5 *a*) et (5 *b*) (3). Nous attribuons la constante la plus élevée au couplage entre les protons α et γ disposés en *cis* l'un par rapport à l'autre (5), ce qui correspond, chez les esters crotoniques (1), (2), (6), (7), à la configuration *trans*, et chez les isomères vinylacétiques (3) et (4), à la configuration *cis* :



(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) Chez les dérivés crotoniques, la configuration *cis* est celle où les atomes de carbone 1 et 4 se trouvent du même côté de la double liaison. Dans le cas des dérivés vinylacétiques, l'attribution des dénominations *cis* et *trans* se réfère à la disposition des deux substituants SR par rapport à la double liaison.

(2) M. Verny et R. Vessière, *Tetrahedron* (sous presse).

(3) M. Verny et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2210.

(4) J. Hine, L. G. Mahone et C. L. Liotta, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2600.

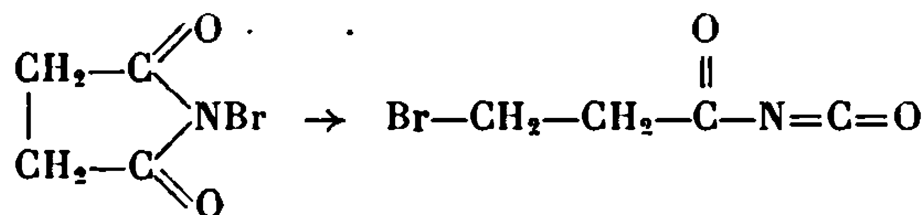
(5) E. B. Whipple, J. H. Goldstein et G. R. Mc Clure, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3811.

(Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Laboratoire de Chimie organique IV, 17 ter, rue Paul Collomp Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Bromation des halogénures d'allyle par le* N-*bromo-succinimide*. Note (*) de Mme **Lya Wartski** et M. **Claude Wakselman**, transmise par M. Henri Normant.

L'action du N-bromosuccinimide sur les halogénures d'allyle conduit à des dihalogéno-1.3 propènes *cis* et *trans* et à des composés d'addition de brome.

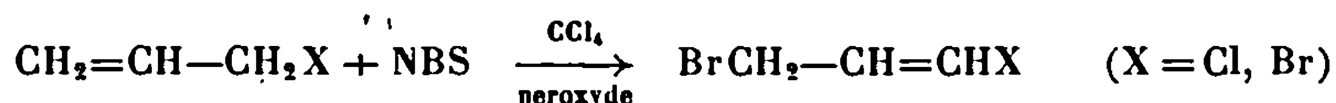
La littérature indique que le N-bromosuccinimide (NBS) est sans action sur les halogénures d'allyle (1). En effet, Johnson et Bublitz (2) d'une part, Martin et Bartlett (3), d'autre part, ont montré qu'en présence d'halogénure d'allyle et de peroxyde de benzoyle dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, le NBS s'isomérise en isocyanate de β-bromopropionyle selon un processus radicalaire.



Walling et coll. (4) ont constaté que le meilleur rendement en isocyanate est obtenu dans le chloroforme en présence de chlorure d'allyle. Pourtant Sollazo et coll. (5), en traitant le dichloro-1.3 propène par le NBS dans le tétrachlorure de carbone, ont obtenu le bromo-3 dichloro-1.3 proprène attendu.

Ceci nous a conduits à réexaminer l'action du NBS sur les halogénures d'allyle dans le but de préparer des dihalogénopropènes.

Nous avons constaté que le chlorure et le bromure d'allyle traités par le NBS dans le tétrachlorure de carbone en présence de peroxyde de benzoyle, après 12 h de reflux, se transforment en dihalogéno-1.3 propènes avec un rendement de l'ordre de 15 à 20 %.



$$CH_2{=}CH{-}CH_2X + NBS \xrightarrow[\text{peroxyde}]{CCl_4} BrCH_2{-}CH{=}CHX \qquad (X = Cl, Br)$$

La chromatographie en phase vapeur indique qu'il s'agit d'un mélange *cis* et *trans* en proportions sensiblement équivalentes. Nous n'avons pas mis en évidence la formation de dihalogéno-3.3 propènes.

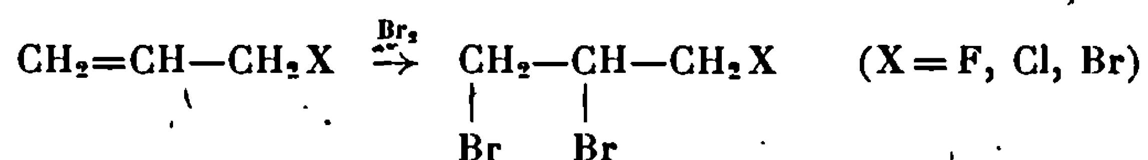
Le bromo-3 chloro-1 propène a été comparé par infrarouge, R. M. N. et chromatographie en phase vapeur à un échantillon authentique obtenu par action du bromure de sodium dans l'acétone sur le dichloro-1.3 propène. $\acute{E}_{40}$ 51-55°; n_D^{23} 1,5157.

Le dibromo-1.3 propène a été identifié au produit de bromation du bromo-1 propène par le NBS [6].

Par contre, nous avons constaté que dans les mêmes conditions l'action du NBS sur l'iodure d'allyle ne conduit pas à un dihalogénopropène. Il semble que, dans ce cas, l'iode très volumineux gêne l'arrachement radicalaire du proton en position allylique.

Le fluorure d'allyle gazeux nécessite des conditions opératoires différentes des cas précédents. La réaction menée dans une fiole à pression au sein du tétrachlorure de carbone produit un composé difficilement séparable du solvant. Dans le tétrachloroéthylène nous avons obtenu en faible quantité un composé fluoré (É 85-90°). Le spectre R. M. N. du proton semble indiquer qu'il s'agit d'un mélange *cis-trans* de fluoro-1-bromo-3 propène. Dans le tétrachloroéthylène, l'agent de bromation peut être le NBS ou le dibromo-1.2 tétrachloroéthane (formé par addition de brome sur le solvant) également apte à bromer les oléfines en position allylique [7].

En plus des dihalogénopropènes l'action du NBS sur les halogénures d'allyle forme en quantité importante (40 à 50 %) des composés de masse moléculaire plus élevée. Nous les avons identifiés par leurs caractéristiques physiques et spectrales aux produits qui résultent de l'addition de brome sur la double liaison allylique.



$$CH_2{=}CH{-}CH_2X \xrightarrow{Br_2} CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2X \quad (X = F, Cl, Br)$$

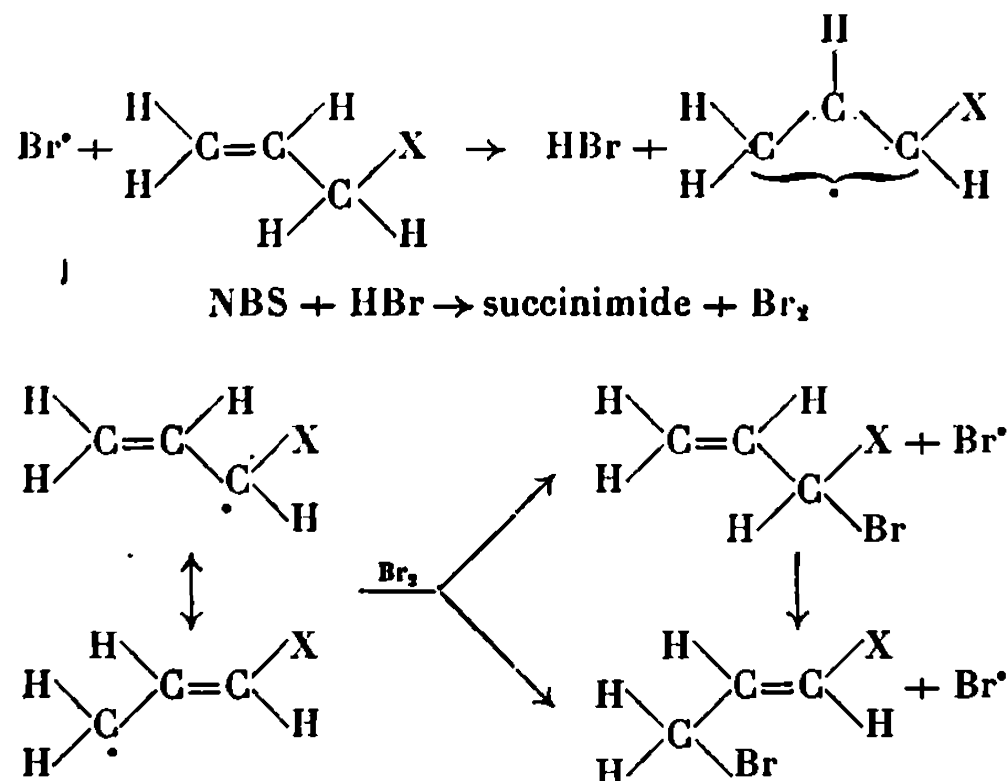
L'iodure d'allyle se distingue encore par l'absence de produit de ce type. Dans nos conditions expérimentales nous n'avons pas isolé d'isocyanate de β-bromopropionyle, quel que soit l'halogène.

L'obtention de dihalogéno-1.3 propènes dans cette réaction peut résulter de deux processus différents selon qu'il y a ou non formation transitoire de dihalogéno-3.3 propènes.

Le mécanisme de bromation des oléfines proposé par Goldfinger [8] fait intervenir un radical mésomère provenant de l'arrachement d'un proton en position allylique par le brome radicalaire. L'attaque de ce radical mésomère par le brome moléculaire peut se faire sur le carbone 1 ou 3.

Dans le premier cas il y aurait formation directe de dihalogéno-1.3 propènes. Une telle transposition allylique dans une étape radicalaire avait déjà été signalée à l'occasion de la réduction polarographique de dihalogéno-1.3 propènes [9].

Par contre, l'attaque du carbone 3 conduirait aux dihalogéno-3.3 propènes peu stables, qui par une transposition allylique classique ([10]) se transforment aisément en isomères-1.3. Ces deux processus peuvent d'ailleurs être concurrents.



(*) Séance du 29 juillet 1968.

([1]) L. Horner et E. H. Winkelmann, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 355.

([2]) H. W. Johnson et D. E. Bublitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 753.

([3]) J. C. Martin et P. D. Bartlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2533.

([4]) C. Walling, A. L. Rieger et D. D. Tanner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3129.

([5]) R. Sollazo, A. Vercellone, O. Goffredo et G. Bosisio, *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 6271 *b*.

([6]) A. T. Bottini, B. J. King et J. M. Lucas, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3688.

([7]) E. S. Huyser et D. N. de Mott, *Chem. and Ind.*, 1963, p. 1954.

([8]) J. Adam, P. A. Gosselain et P. Goldfinger, *Nature*, 168, 1951, p. 30; R. H. Martin, P. A. Gosselain et P. Goldfinger, *Ibid.*, 171, 1953, p. 704.

([9]) M. Kleine-Peter, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 899.

([10]) A. Kirrmann et P. Renn, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1934.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au C. N. R. S., 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'autodiffusion des ions alcalins dans les gels colloïdaux des systèmes savon-eau.* Note (*) de Mme **Jeanne François** et M. **Raphaël Varoqui**, transmise par M. Georges Champetier.

La technique de mesure des coefficients d'autodiffusion, qui utilise les traceurs radioactifs, a été adaptée au cas particulier des systèmes mésomorphes savon-eau. Quelques résultats préliminaires, concernant la diffusion de l'ion Cs dans des gels de savons de césium, à diverses températures, sont destinés à mettre en évidence le rôle de la structure dans le phénomène de diffusion.

Il est désormais bien connu que les solutions aqueuses concentrées de savons se présentent, dans certaines conditions, sous forme de phases mésomorphes dont diverses études effectuées au moyen de la méthode de diffraction des rayons X, ont permis de déterminer avec précision les structures ([1]). L'état d'organisation de ces milieux leur confère un intérêt tout particulier et, si l'on considère que le problème du transport des ions à travers les membranes ioniques ou les résines échangeuses d'ions présente encore des points obscurs, souvent liés à l'absence de données structurales, on comprendra qu'il est intéressant d'étudier l'autodiffusion dans des systèmes dont on connaît tous les paramètres structuraux. Nous voulons, d'autre part, établir un parallèle entre les résultats que cette méthode nous permet d'obtenir et ceux qu'une étude de la conductivité électrique des mêmes gels nous a déjà fournis [([2]), ([5])].

La présente Note est essentiellement destinée à la description de la technique expérimentale que nous avons employée. En outre, quelques résultats préliminaires permettent, d'une part, d'illustrer les possibilités de la méthode et, d'autre part, tendent à vérifier que, comme c'est le cas de la conductivité électrique, la structure de ces milieux joue un rôle prépondérant dans le phénomène de diffusion.

Technique expérimentale. — Nous avons utilisé une méthode de mesure dont le principe a été décrit par Berne et Weill ([3]). Les conditions expérimentales qui nous sont imposées par la nature particulière des gels aqueux de savons nous ont conduits à concevoir un dispositif original. Le gel de savon G (*fig.* 1), préparé suivant une méthode déjà décrite ([2]), est introduit dans un tube de verre calibré A, et vient en contact avec un piston P, permettant d'apprécier 10^{-2} cm. Autour de l'extrémité du tube A, se trouve collé un anneau métallique B, sur lequel il est possible de visser un bouchon C, destiné à assurer l'étanchéité de la cellule et à

permettre l'application sur le gel d'une pression d'azote de 2 kg environ, qui doit empêcher la formation de bulles d'air, aux températures souvent élevées des expériences. A cet effet, il est muni intérieurement d'un joint de téflon, D, conçu de telle sorte qu'il assure l'étanchéité du tube, en s'appliquant contre ses parois rodées, tout en laissant libre la surface du gel. En outre, une petite ouverture percée en son centre, permet d'établir la pression d'azote sans que l'extrémité du gel puisse se dessécher.

Avant de procéder à la mise en route de la diffusion, on laisse le gel se stabiliser à la température de l'expérience pendant une durée de quelques

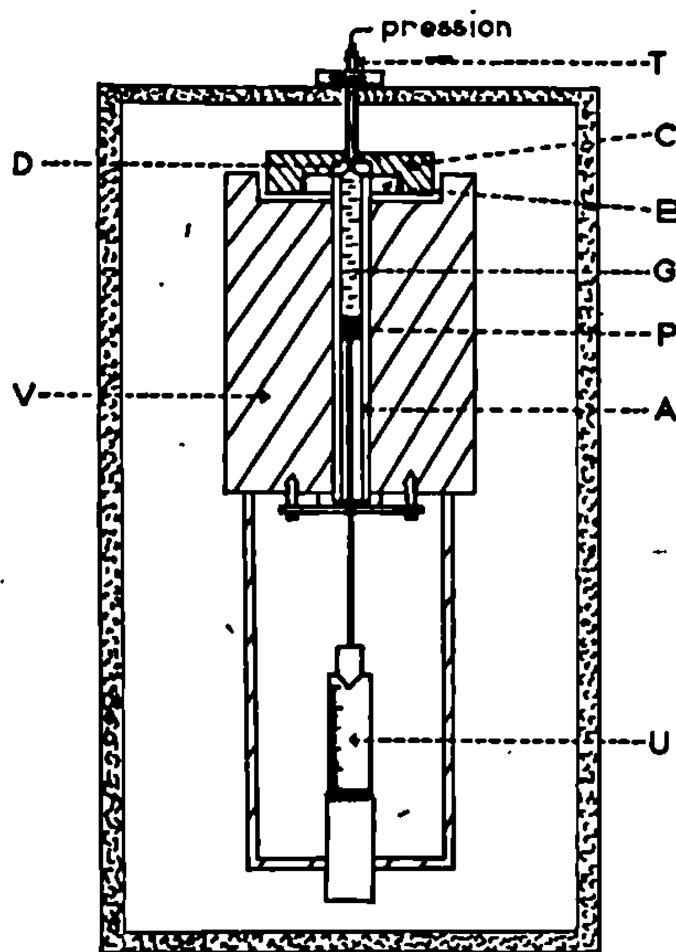


Fig. 1.

heures. On dépose alors sur le sommet de la colonne de gel, qui doit présenter une surface parfaitement plane et horizontale, une microgoutte (de 0,5 μl et d'activité 0,1 μCi) d'une solution saline dont l'ion traceur est de même nature que le cation de l'amphiphile. Toutes les expériences ont été effectuées dans un thermostat à air.

La durée d'une expérience a toujours été choisie de façon à obtenir une activité notable du traceur le long du gel tout en évitant les phénomènes de diffusion réflective sur le piston. A la fin de la diffusion, on effectue le découpage de la colonne de gel en tranches de 2 à 3 mm d'épaisseur, en l'extrudant progressivement à l'aide de la vis micrométrique. Chaque tranche est évaporée à sec et analysée en contenu radioactif, par l'intermédiaire d'un compteur à scintillation. Leur pesée permet enfin de vérifier la régularité du découpage.

La détermination du coefficient de diffusion, à partir des données expérimentales, s'effectue grâce à l'application des lois de Fick (4) qui régissent

le phénomène de diffusion. On détermine par comptage, pour chaque tranche, le rapport $\Delta M_x/M$, où M est la quantité de matière radioactive contenue dans la totalité du gel et ΔM_x, celle de la colonne de gel délimitée, d'une part, par le sommet du gel, et la tranche d'abscisse inférieure x, d'autre part. Ce rapport est relié au coefficient de diffusion D, et au temps t, par la fonction erreur :

$$\frac{\Delta M_x}{M} = \frac{1}{(\pi D t)^{\frac{1}{2}}} \int_0^x e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx.$$

Sur la figure 2, nous avons porté les valeurs expérimentales de $x/2\sqrt{Dt}$ en fonction de x, pour deux expériences de durée différente, sur un même gel

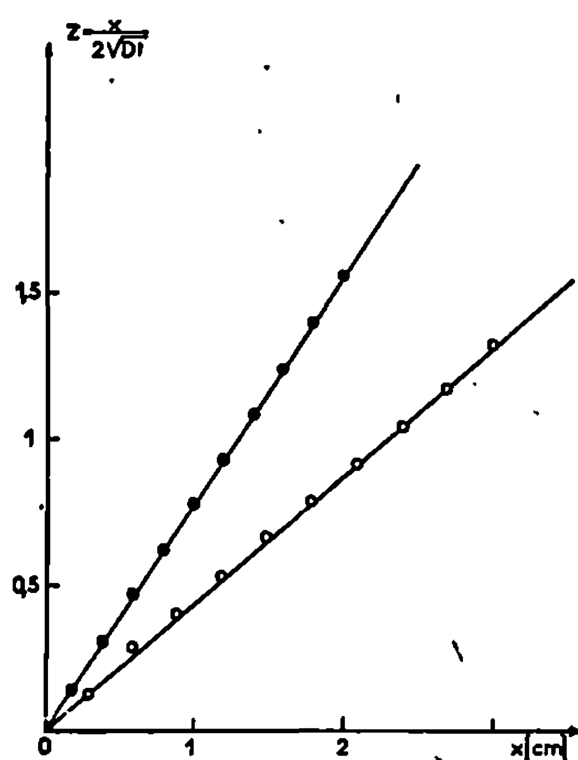


Fig. 2.

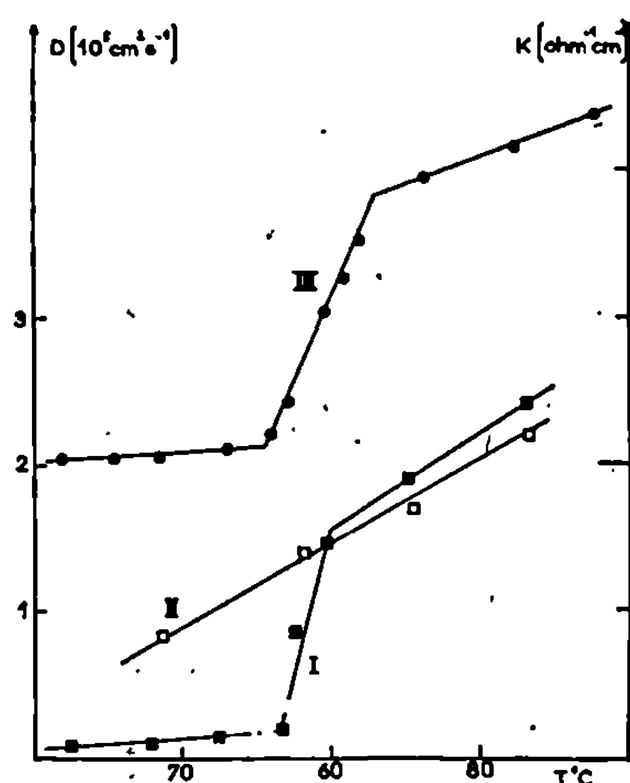


Fig. 3.

de myristate de césium-eau à 50,2 % de savon. Les points se placent bien sur des droites, ce qui montre que la diffusion dans ces systèmes obéit aux lois classiques, le coefficient de diffusion étant une constante indépendante du temps et de l'abscisse.

Résultats. — Nous avons mesuré le coefficient de diffusion du ^{134}Cs, dans un domaine de température s'étendant de 25 à 86°C, dans deux gels de propriétés différentes. Nous avons choisi, en premier lieu, un gel qui ne présente la structure mésomorphe cylindrique qu'au-delà de 60°C environ et qui adopte à des températures inférieures la structure lamellaire de la phase « gel ». La courbe I de la figure 3 est relative au cas d'un tel système, le mélange stéarate de césium-eau contenant 51 ± 1 % d'amphiphile. On peut constater qu'elle présente deux points anguleux dont les abscisses coïncident assez bien avec les températures de transition déterminées par étude structurale ([1]). Il n'est donc pas douteux que la partie de courbe intermédiaire, comprise entre ces deux points, et qui indique une augmen-

tation brutale du coefficient de diffusion, correspond à la démixtion entre la phase mésomorphe et la phase « gel », tandis que les parties extrêmes sont relatives à la diffusion dans les phases pures. Pour vérifier cette interprétation nous avons étudié le cas d'un système laurate de césium-eau à 54 %, qui affecte la structure cylindrique mésomorphe dans tout le domaine de température considéré. On constate (courbe II, *fig.* 3) que la variation du coefficient de diffusion est alors régulière et que la courbe obtenue est comparable à la partie de la courbe I qui correspond à la même phase.

Afin de mettre en évidence la similitude des résultats obtenus par étude de la diffusion ionique et de la conductivité électrique, nous avons tracé sur la même figure une courbe (III) représentant l'évolution avec la température de la conductivité spécifique K d'un gel de stéarate de potassium, dont les structures et les points de transition qui en séparent les domaines d'existence, sont comparables à ceux du système stéarate de césium-eau. La ressemblance évidente entre les courbes correspondant aux deux types de transports ioniques souligne le rôle prépondérant de la structure et justifie une interprétation commune des résultats. Nous avons, par ailleurs ([5]), montré qu'il est possible d'expliquer la différence de conductivité électrique d'un même gel, suivant qu'il présente une structure cylindrique ou une structure lamellaire, en tenant compte de la forme des éléments de structure. On sait, en effet, que les chaînes paraffiniques des molécules de savon se localisent dans de petits domaines de l'espace, qui affectent, soit la forme de cylindres, soit la forme de feuillets et que les contre-ions se trouvent dans une phase aqueuse, dont la forme dépend des édifices paraffiniques. Ces données structurales nous ont amenés à envisager le problème des phénomènes de transport dans les milieux organisés d'une manière particulière et à considérer que la conductivité spécifique mesurée ne correspond pas à la conductivité réelle de la partie aqueuse et à la mobilité effective des ions. Le calcul d'un facteur qui tient compte du volume réel dans lequel s'effectue le transport des ions nous permet d'expliquer l'essentiel des résultats expérimentaux fournis par l'étude de la conductivité électrique et nous pensons qu'il peut s'appliquer avec le même succès aux mesures de coefficient de diffusion.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

([1]) A. Skoulios, *Adv. Coll. Inter. Science*, 1, 1967, p. 79.
([2]) J. François et A. Skoulios, *Kolloïd-Z. u. Z. Polymère*, 208, 1966, p. 37.
([3]) Berne et G. Weill, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 103.
([4]) W. Jost, *Diffusion in Liquids, solids, gas*, 1952.
([5]) J. François, *Thèse de Doctorat d'État*, 1968.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude cinétique et morphologique de la sulfuration du chrome pulvérulent par le sulfure d'hydrogène.* Noté (*) de MM. Claude Mathiron et Jean-Claude Colson, présentée par M. Maurice Letort.

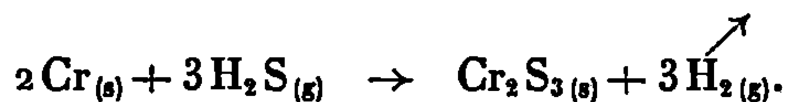
La sulfuration du chrome pulvérulent par le sulfure d'hydrogène conduit au composé Cr_2S_3 dès 370°C.

Le mécanisme de croissance du sulfure est déterminé par la structure lamellaire de la phase formée, ce qui conduit à un processus régulateur de la vitesse de réaction qui est lié à la diffusion des partenaires dans une couche partiellement poreuse.

L'énergie d'activation liée à ce processus est de 17 kcal.mole^{-1}.

Les méthodes de préparation des sulfures de chrome sont nombreuses [(1) à (4)] mais, seul un travail récent de C. B. Radzikovskaya et B. X. Ojanesya (5) indique comme moyen d'obtention de la phase Cr_2S_3 l'action directe du sulfure d'hydrogène sur le chrome compact à 1000°C.

Nous avons repris cette étude sur du chrome pulvérulent sous faible pression de sulfure d'hydrogène (61 torr) et nous avons établi que, dans ces conditions, la sulfuration qui débute dès 370°C peut se schématiser de la façon suivante :



$$2\,Cr_{(s)} + 3\,H_2S_{(g)} \rightarrow Cr_2S_{3\,(s)} + 3\,H_{2\,(g)}\nearrow.$$

Il ne se forme aucune phase intermédiaire au cours de la transformation et il nous a donc été possible de déterminer les constantes cinétiques et l'allure des courbes de marche de réaction en fonction du temps.

Les techniques expérimentales mises en œuvre ont déjà fait l'objet de descriptions détaillées dans des publications précédentes [(6), (7)].

Les essais ont porté sur deux échantillons pulvérulents de tailles différentes (Cr « Light » : pureté, 99,9 %; diamètre moyen, 10 μ et Cr « Fluka », pureté, 99,9 %; diamètre moyen, 100 μ).

Dans tous les cas, les courbes de marche de réaction en fonction du temps présentent la même allure parabolique et la réaction débute sans que se manifeste de période de latence (*fig.* 1). La valeur de l'énergie d'activation déterminée à partir des vitesses instantanées à degré d'avancement constant et à divers taux de réaction (de $x = 0,1$ à $0,75$) varie entre 17,6 et 16,7 kcal.mole^{-1}, ce qui montre que le mécanisme de formation du sulfure est bien le même pendant toute la durée de la transformation.

A partir de l'échantillon de chrome le plus divisé dont la surface spécifique B. E. T. au krypton est de 0,13 m^2.g^{-1}, on obtient un sulfure de 2,92 m^2.g^{-1}, ce qui correspond à un accroissement de l'aire de surface considérée sans rapport avec l'accroissement prévisible si l'on tient compte

du coefficient d'expansion théorique qui est de 3,93. Une telle augmentation est donc incompatible avec la formation d'une couche continue protectrice et l'examen de la morphologie des grains de Cr_2S_3 nous a permis de confirmer cette hypothèse.

On voit sur la figure 2 des grains de chrome « Fluka » avant attaque par le sulfure d'hydrogène et sur la figure 3 un grain de sulfure lorsque la

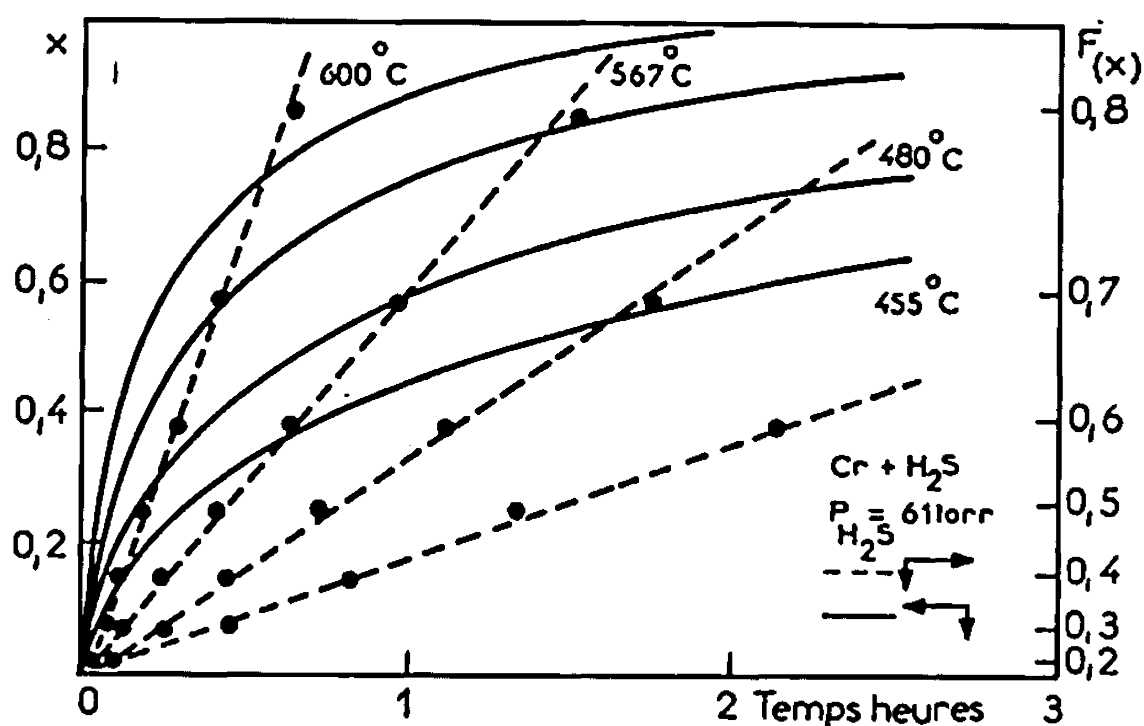


Fig. 1.



Fig. 2.

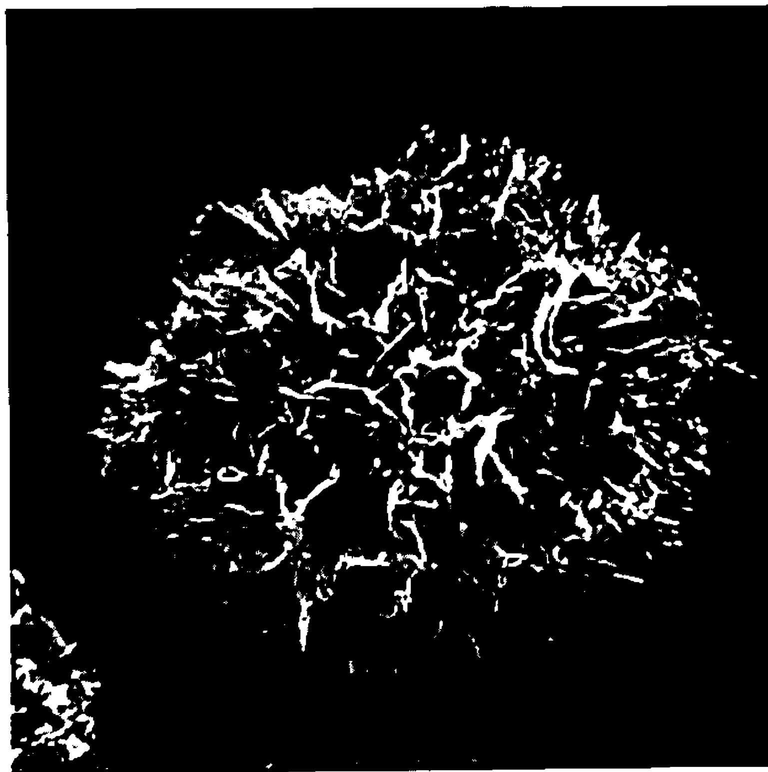


Fig. 3.

Fig. 2 (G × 400).
Fig. 3 (G × 140).

réaction est terminée. La phase formée se développe en lamelles qui s'entrecroisent, ce qui explique l'augmentation de surface spécifique mise en évidence.

L'apparition de feuillets de sulfure a lieu dès le début de la réaction (*fig.* 4, $x = 0,2$).

Ces résultats sont à rapprocher de ceux déjà obtenus lors de la sulfuration du tungstène ([7]) et se justifient ici aussi par la structure particulière

de Cr_2S_3 qui est de type intermédiaire entre NiAs et CdI_2, c'est-à-dire de type lamellaire, les couches de soufre étant comprises entre deux couches de chrome de valence I et II ([3]).

Néanmoins, en raison d'une texture aussi complexe (*fig.* 5) on peut difficilement donner une interprétation théorique de la forme des courbes d'avancement de la réaction en fonction du temps à température et pression constantes. Il est cependant remarquable au point de vue expérimental,



Fig. 4.

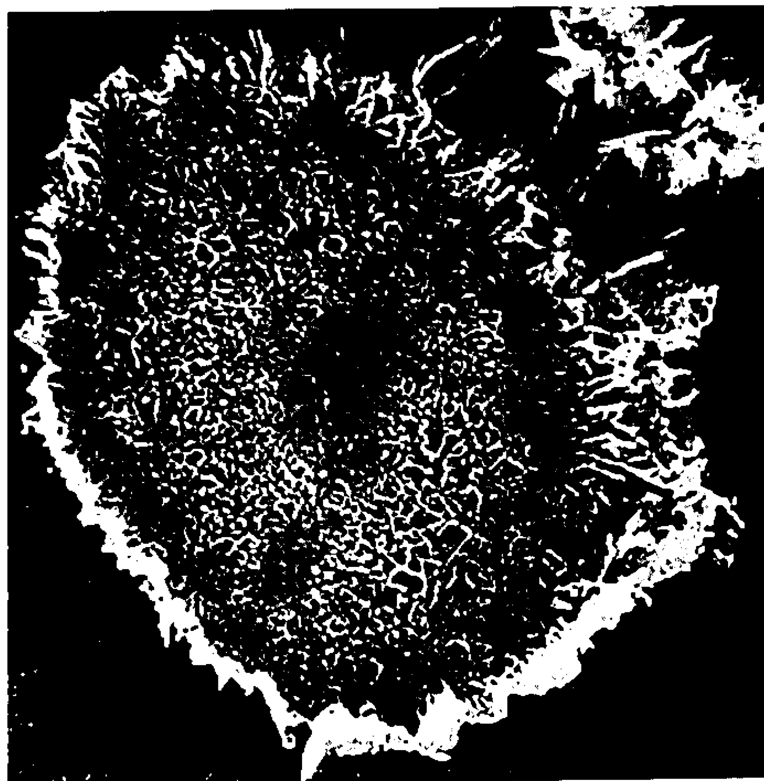


Fig. 5.

Fig. 4 (G × 140).
Fig. 5 (G × 1600).

que l'on obtienne une bonne reproductibilité et ceci avec les deux échantillons étudiés.

Nous avons cherché par quelle loi exprimer ces courbes d'avancement en fonction du temps et nous avons constaté que la loi qui s'applique de la façon la plus satisfaisante est celle de Ginstling et Brounshtein ([8]) :

$$\frac{2}{3}x + (1 - x)^{\frac{2}{3}} - 1 = kt \quad (\textit{fig. } 11).$$

Cette loi est obtenue en partant de l'hypothèse d'une diffusion ionique seule régulatrice dans une couche protectrice avec un coefficient d'expansion égal à l'unité.

D'après la figure 5, on voit qu'en fin de réaction, il existe au centre de la sphère alvéolée un noyau plus compact dont le diamètre n'est pas très différent de celui du grain initial, ce qui permet de justifier dans une certaine mesure la possibilité d'application de la loi de Ginstling. Cette loi exprime que le rayon du grain de métal qui reste à transformer au temps t va en décroissant, mais, nous n'avons aucun moyen d'exprimer le rayon de la surface extérieure d'une couche protectrice équivalente à la couche alvéolée. C'est pour cela que l'application de cette loi demeure empirique

et que nous ne pouvons pas en déduire d'une façon certaine que le processus régulateur est la diffusion ionique bien que cela paraisse probable.

Nous avons aussi montré que comme pour d'autres sulfurations de métaux (6), où le processus déterminant de la vitesse est la diffusion ionique, il existe une relation homographique entre la vitesse globale de la transformation et la pression de sulfure d'hydrogène.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) F. JELLINEK, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, B, 58, 1955, p. 213.
(2) F. JELLINEK, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 620.
(3) F. JELLINEK, *Arkiv. för Keim.*, 20, 1963, p. 447.
(4) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, XIV, p. 313.
(5) C. B. RADZIKOVSKAYA et B. X. OJANESYA, *Arm. Kim. Zhr. Arm. S. S. S. R.*, 19, nº 11, 1966, p. 844.
(6) J.-C. COLSON, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1968, p. 146.
(7) J.-C. COLSON et P. BARRET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 303.
(8) A. M. GINSTLING et B. I. BROUNSHTEIN, *J. Appt. Chem. S. S. S. R.*, 23, 1950, p. 1249.

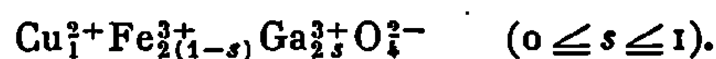
(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $CuFe_2O_4$-$CuGa_2O_4$. Note (*) de MM. **Michel Lenglet** et **Jean-Claude Tellier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les études cristallographique et thermomagnétique du système $CuFe_{2(1-s)}Ga_{2s}O_4$ montrent l'existence d'une série continue de solutions solides entre le ferrite cuivrique et le gallate cuivrique. Les échantillons refroidis lentement subissent la déformation quadratique jusque $s = 0,7$.

La substitution des ions ferriques du ferrite cuivrique par des ions trivalents a fait l'objet de plusieurs publications [(1), (2), (3)]. Delorme (1) signale l'existence du gallate cuivrique de type spinelle. Robbins et Darcy (4) attribuent la structure inverse à ce composé.

La faible différence existant, d'une part entre les rayons ioniques de Fe^{3+} et Ga^{3+}, d'autre part entre les paramètres du ferrite cuivrique et du gallate cuivrique, laisse prévoir qu'une solution solide totale doit exister entre ces deux composés; aussi, avons-nous entrepris l'étude complète, magnétique et structurale de la série de composés mixtes de formule générale



$$Cu^{2+}_1Fe^{3+}_{2(1-s)}Ga^{3+}_{2s}O^{2-}_4 \qquad (0 \leq s \leq 1).$$

Les spinelles purs sont préparés par calcination, à l'air, des mélanges d'oxydes M_2O_3 et CuO, finement broyés. Les recuits sont effectués au moufle électrique à 800°C. Plusieurs recuits successifs, entrecoupés de broyages pour augmenter le degré d'homogénéité, sont nécessaires.

Les différents termes des solutions solides ont été préparés, soit par introduction dans le ferrite cuivrique des mélanges de Ga_2O_3 et CuO pris en proportions calculées, soit par union des spinelles préalablement formés. Ces deux procédés de préparation conduisent à des résultats identiques. Les mélanges broyés au mortier d'agate et pastillés sont calcinés sur feuille de platine à 800°C.

A l'issue du dernier recuit les échantillons subissent, à partir de leur température de préparation :

— un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 10°C/h;

— une trempe à l'eau.

L'étude précédente du système $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$-$CuFe_2O_4$ (5) justifie la température de préparation adoptée.

Les échantillons ont été étudiés par analyses radiocristallographique et thermomagnétique.

Les diagrammes de diffraction X sont obtenus avec les radiations K_α du cuivre et du cobalt. Les échantillons trempés possèdent tous la structure spinelle. La variation du paramètre en fonction du taux de substitution (*fig.* 2) est très régulière et suit la loi de Végard. Les échantillons

refroidis lentement subissent la déformation quadratique jusque $s = 0{,}70$ et présentent ensuite la structure spinelle (*fig.* 1). Dans le domaine $0{,}60 \leq s \leq 0{,}70$, les deux phases cubique et quadratique coexistent.

L'analyse thermomagnétique confirme l'existence d'une série continue de solutions solides entre le ferrite et le gallate cuivrique. Le tableau I présente les températures du point de Curie des produits refroidis lentement et trempés.

Cette étude permet de poser les conclusions suivantes :

a. Le ferrite cuivrique forme à haute température une série continue de solutions solides avec le gallate cuivrique.

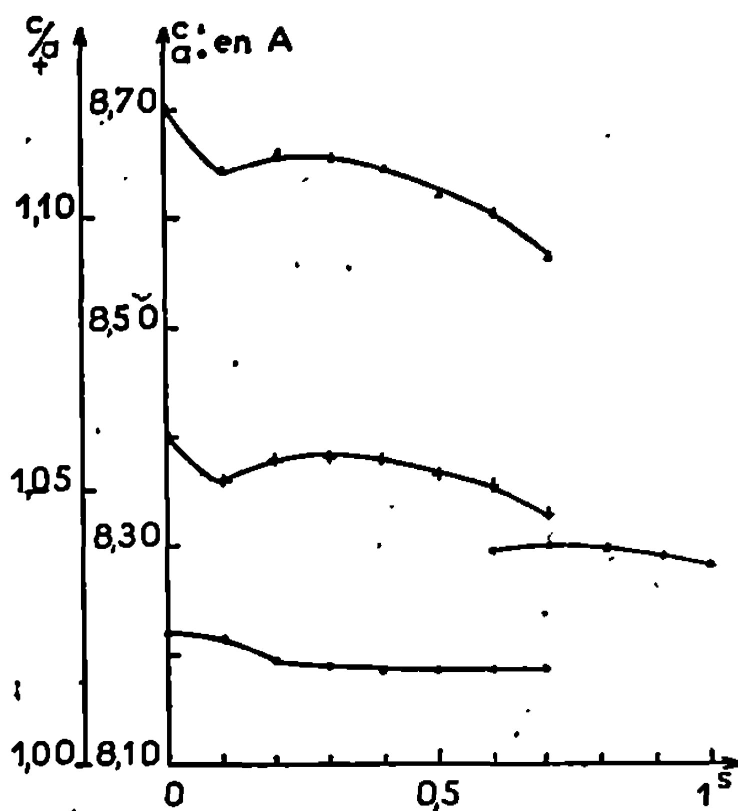


Fig. 1.

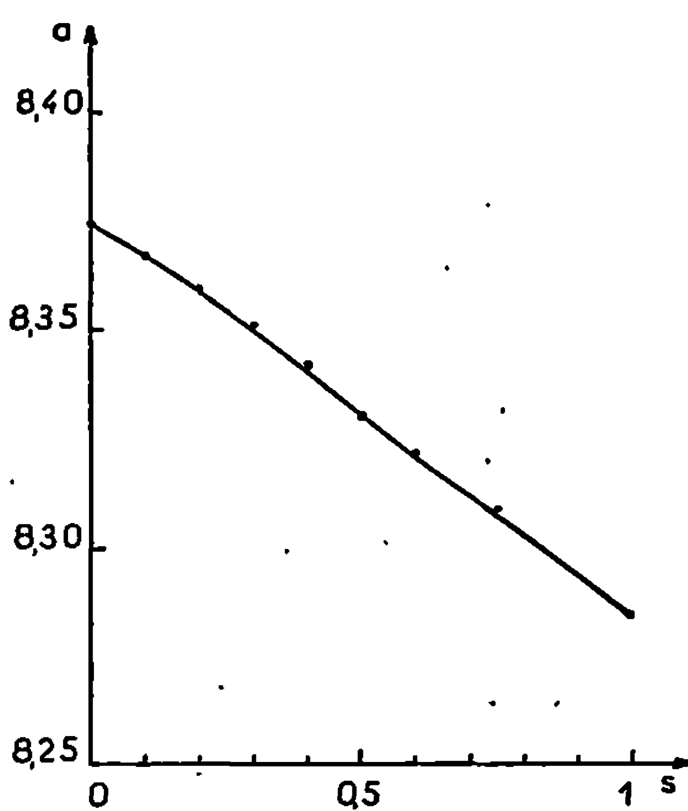


Fig. 2.

b. Les échantillons refroidis lentement possèdent la structure quadratique jusque $s = 0{,}70$, la structure spinelle apparaissant dès $s = 0{,}60$.

c. Nous attribuons au paramètre du gallate cuivrique la valeur 8,283 Å. La différence entre les paramètres des phases cubiques de $CuFe_2O_4$ et $CuGa_2O_4$ est identique à celle observée entre ceux de $MgFe_2O_4$ et $MgGa_2O_4$ trempés à partir de 900°C.

TABLEAU I.

s	0.	0,05.	0,10.	0,15.	0,20.	0,25.	0,30.	0,35.	0,40.	0,50.	0,60.
Température du point de Curie θ_c (°C) :											
Refroidissement lent.	470	440	408	378	348	320	286	255	219	136	20
Trempe...	445	–	406	–	310	–	220	–	136	40	–90

d. Les variations de la température du point de Curie et du moment magnétique moléculaire à saturation, résultats qui feront l'objet d'une

publication ultérieure, sont analogues à celles observées dans le système $MgFe_2O_4$-$MgGa_2O_4$ ([6]). Les ions Ga^{3+} montreraient donc une certaine préférence pour les sites tétraédriques dans les composés riches en fer; puis se situeraient en A et en B pour attribuer la structure inverse au gallate cuivrique.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

([1]) C. Delorme, *Thèse*, Grenoble, 1956.
([2]) H. Ohnishi et T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 35.
([3]) G. Blasse, *Thèse*, Leyde, 1964; *Philips, Res. Rep.*, suppl. n° 3, 1964.
([4]) M. Robbins et L. Darcy, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, p. 741.
([5]) M. Lenglet, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 367.
([6]) J.-C. Tellier, *Thèse*, Paris, 1966.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle*
et *Laboratoire de Travaux pratiques de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Transformation ordre-désordre dans un alliage du type* $L2_0$: *le* Fe-Co-V. Note (*) de M. **Pierre Grosbras**, Mme **Jacqueline Moine** et M. **Pierre Moine**, transmise par M. Georges Chaudron.

Deux processus différents peuvent conduire à la formation d'une surstructure (1) :

— la mise en ordre s'effectue de façon continue par échanges entre atomes se produisant simultanément dans tout l'alliage (phénomène analogue à une réaction chimique homogène);

— la mise en ordre s'effectue selon un processus de germination-croissance débutant en divers sites du réseau et se poursuivant jusqu'à

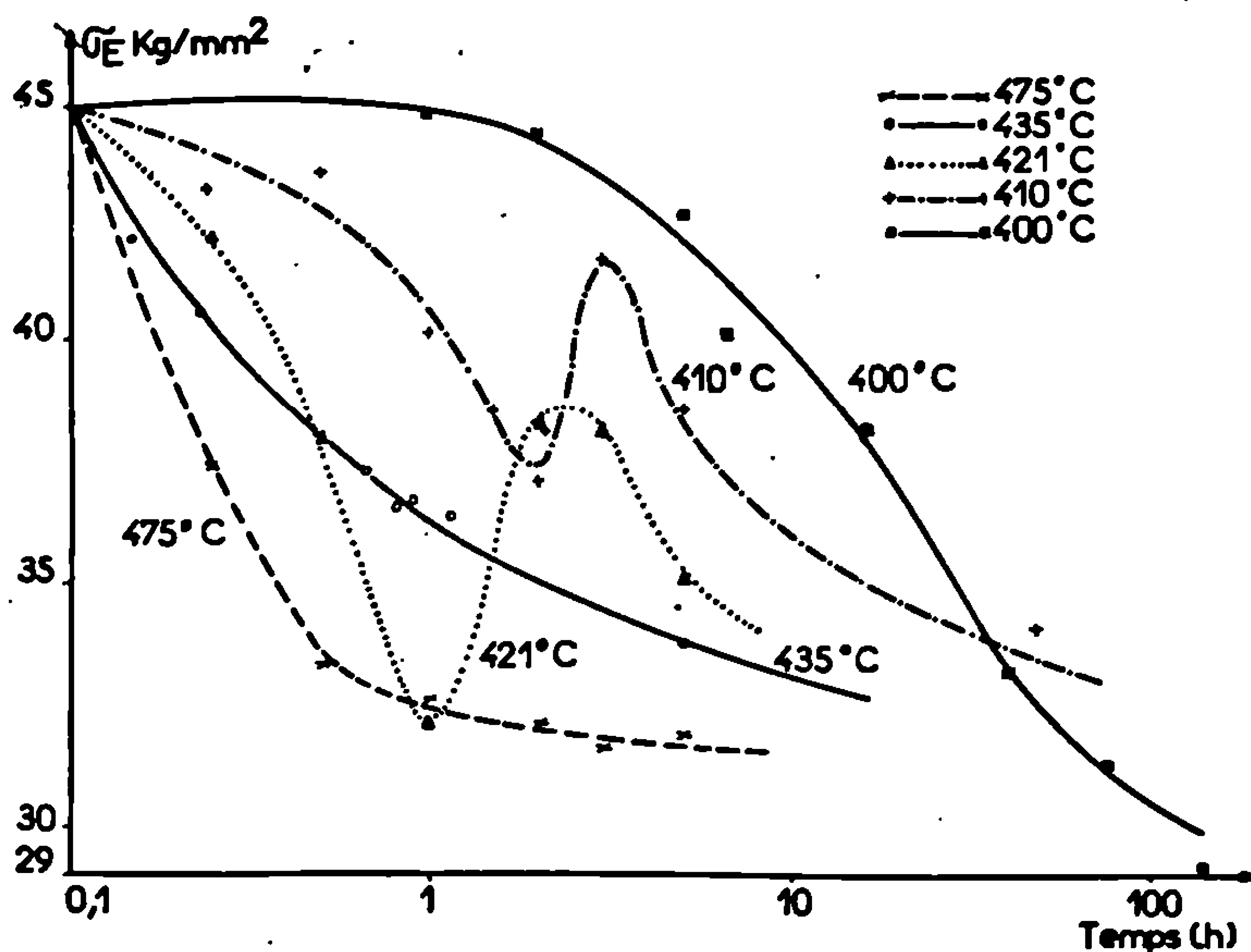


Fig. 1. — Limite élastique après trempe à l'huile à 730°C en fonction du temps de restauration à différentes températures θ_R.

ce que soient absorbées toutes les régions désordonnées; on obtient ainsi une structure en domaines qui évolue à son tour par croissance des domaines antiphases jusqu'à la formation d'un seul domaine stable.

L'importance respective de ces deux processus au cours d'une remise en ordre est mal connue. Nous l'avons étudiée sur une surstructure du type $L2_0$ dont on peut retenir le désordre par trempe : le Fe-Co-V, alliage équiatomique de fer et de cobalt comprenant 2 % de vanadium. Sa température critique est de 735°C. La limite élastique est très sensible à l'état d'ordre (ordre à grande distance et taille des domaines) : elle sera utilisée pour le caractériser.

Les éprouvettes de traction sont recuites 1 h à 800°C puis refroidies en 12 h de manière à obtenir un état d'ordre maximal de référence. Elles sont ensuite portées pendant 15 mn à des températures θ_T, puis trempées à l'huile ou à l'eau. La restauration de l'état d'ordre s'effectue alors au cours de maintiens de durées variables t à des températures de revenu θ_R différentes; enfin, l'essai de traction a lieu à la température ambiante à la vitesse de 335 % s^{-1} (les vitesses de déformation élevées amplifient les variations de la limite élastique σ_E). On trace les courbes $\sigma_E = f(t)$ pour θ_T et θ_R données.

1. Résultats. — Les réseaux de courbes obtenus présentent dans tous les cas les mêmes caractéristiques. Par exemple, après trempe à l'huile



Fig. 2. — Domaines d'antiphases dans le Fe-Co-V pour $\theta_T = 730°C$ (trempe à l'huile), $\theta_R = 421°C$, $t = 2$ h. Plan de coupe (100); contraste de paroi donné par $g = [001]$.

à 730°C, σ_E varie au cours du temps comme l'indique la figure 1 pour des températures θ_R égales à 475, 435, 421, 410 et 400°C. On remarque que pour 410 et 421°C, les courbes présentent un maximum relatif (se produisant d'autant plus tard que θ_R est plus faible) contrairement aux autres températures.

2. Discussion. — On sait que pour des températures de trempe inférieures ou égales à 730°C, la limite élastique est fonction décroissante du degré d'ordre [([2]), ([3])] : elle doit donc diminuer de façon continue au cours d'une remise en ordre homogène. D'autre part, σ_E varie avec la taille des domaines en passant par un maximum ([4]). Dans le type $L2_0$, l'existence des domaines antiphase n'a été montrée que récemment par une étude aux rayons X ([5]). Nous avons effectué une étude par micrographie électronique qui semble bien la confirmer : la figure 2 montre une paroi dont le contraste est donné par le vecteur de surstructure $g = [001]$ pour

un plan de coupe (100) (aucune désorientation n'ayant été observée en diffraction électronique, il ne peut s'agir d'un joint de grain).

Donc, l'observation à $\theta_R = 410$ et 420°C de maximums sur des courbes par ailleurs décroissantes conduit à penser que les deux processus de remise en ordre se produisent simultanément dans le Fe-Co-V. Les limites élastiques correspondant à chacun d'eux sont déterminées par les contraintes nécessaires au mouvement des dislocations : déblocage des sources de dislocations pour l'un, franchissement des frontières d'antiphases pour l'autre; ce mouvement ne peut se produire que sous l'influence de la plus grande de ces deux contraintes. On peut donc interpréter les courbes de

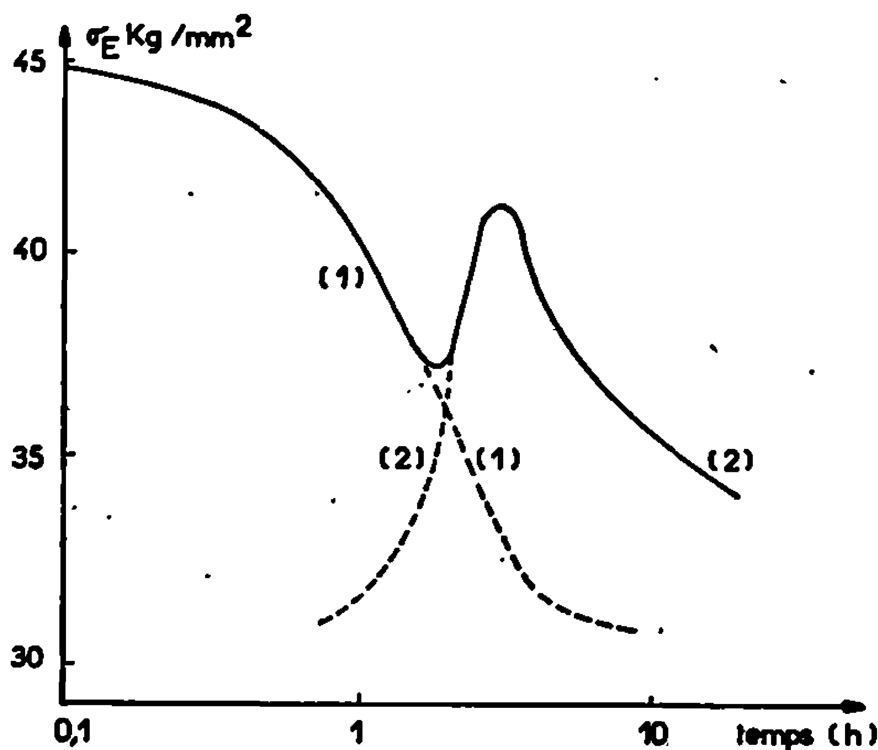


Fig. 3. — Limite élastique en fonction du temps de restauration :
(1) : Variation théorique de σ_E due à la remise en ordre homogène dans la matrice;
(2) : Variation théorique de σ_E due à la croissance des domaines antiphases.
La courbe expérimentale est l'enveloppe des courbes (1) et (2).

variation de la limite élastique en fonction du temps comme l'indique la figure 3.

Ces phénomènes sont activés thermiquement, mais leurs chaleurs d'activation ne sont pas les mêmes, ce qui entraîne que les positions respectives des courbes (1) et (2) de la figure 3 sont différentes pour chaque température; ceci explique que dans certaines conditions, il est possible que $\sigma_E = f(t)$ ne présente pas de maximum relatif : c'est le cas à 400, 435 et 475°C.

La transformation ordre-désordre dans le Fe-Co-V peut donc se décrire ainsi :

1° lors du maintien à la température de trempe, l'alliage acquiert le degré d'ordre d'équilibre correspondant à cette température; il existe de petits domaines d'ordre à courte distance qui serviront ultérieurement de germes pour la croissance des domaines antiphases;

2° au cours de maintiens isothermes, la restauration de l'ordre se produit par croissance des germes existant après trempe aux dépens de la matrice

désordonnée et simultanément par remise en ordre homogène dans cette matrice alors que jusqu'à maintenant cette coexistence des deux processus n'avait pas été envisagée.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) P. S. RUDMAN, *Intermetallic Compounds*, J. Wiley, New-York, p. 405.
(2) P. MOINE, *Thèse de doctorat d'État*, Poitiers, mars 1968.
(3) P. MOINE, J. CAISSO et R. JACQUESSON, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 747.
(4) A. H. COTTRELL, *Relation of properties on microstructures*, A. S. M., 1954.
(5) A. T. ENGLISH, *Trans. A. I. M. E.*, 1966, p. 236.

(Laboratoire de Métallurgie physique, Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur-Pineau, Poitiers, Vienne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude chimique et cristallographique du sulfate de plomb dibasique.* Note (*) de MM. JEAN-CLAUDE BOIVIN, DANIEL THOMAS et GABRIEL TRIDOT, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs précisent l'évolution thermique du sulfate de plomb dibasique 2 PbO, $PbSO_4$: la forme α, monoclinique (a = 7,814 Å, b = 5,803 Å, c = 8,035 Å, β = 102°,64, Z = 2, G. S. $P2_1$ ou $P2_1/m$) se transforme à 450°C en une forme β, qui est caractérisée par son cliché de diffraction X. Cette variété se décompose ensuite en sulfates mono et tétrabasique, et réapparaît dès 620°C par suite de la recombinaison de ces composés.

Dans le cadre d'une étude du système PbO-$PbSO_4$, nous avons été amenés à considérer particulièrement le sulfate dibasique 2 PbO-$PbSO_4$ ou Pb_3SO_6, la bibliographie montrant des divergences très nombreuses quant à l'aspect du cliché de diffraction X et à l'évolution thermique de ce composé.

Selon Lander [1], le sulfate dibasique se décompose par chauffage à 450°C en sulfates monobasique et tétrabasique. Pour Esdaile [2], il s'agit en fait d'une transformation allotropique de ce sulfate métastable. D'après Margulis et Kopylov [3], il se décompose lorsqu'on le chauffe au-dessus de 932°C et par refroidissement au-dessous de 450°C.

Une étude réalisée par analyse thermique différentielle (A. T. D.) et à la chambre de diffraction haute température a permis de donner une interprétation des différentes étapes de l'évolution thermique.

Une A. T. D. réalisée sur le sulfate dibasique formé par chauffage du sulfate et de l'oxyde à 700°C révèle effectivement l'existence d'un phénomène endothermique situé à 450°C mais qui n'est pas réversible si la température n'excède pas 620°C. Dans le cas contraire, il se manifeste au cours d'un refroidissement rapide (300°/h). Un mélange de même composition porté à 600°C et trempé, donne un spectre de diffraction X correspondant aux sulfates mono et tétrabasique. Une A. T. D. réalisée sur ce produit montre la disparition du phénomène endothermique.

L'interprétation peut se faire de la façon suivante : le sulfate dibasique est stable aux températures supérieures à 700°C. Il subit par chauffage à 450°C une transformation allotropique car une trempe effectuée dans l'appareil d'A. T. D., immédiatement après le pic, ne permet d'isoler que la forme stable à température ordinaire. Si la trempe a lieu au bout d'un temps un peu long, la décomposition se produit et le spectre marque la présence du sulfate monobasique et du sulfate tétrabasique. Au-dessus

de 620°C, le sulfate dibasique se reforme à partir des produits de la décomposition précédente. Un refroidissement rapide permet alors de conserver cette forme β de haute température qui, à 450°C, subit la transformation allotropique pour donner la variété stable à la température ambiante.

Une étude effectuée à la chambre de diffraction haute température permet de vérifier les résultats précédents. Pour cela, comme le préconisait Esdaile, il est nécessaire que le produit de départ soit bien cristallisé, sinon à 450°C la décomposition est très rapide et ne permet pas d'envisager l'étude de la transformation. Les meilleurs résultats sont obtenus en effectuant plusieurs cycles de chauffage jusqu'à 700°C. Dans ce cas, aucune modification ne l'affecte avant 450°C. A ce stade, il subit une transformation mise en évidence par l'apparition d'un nouveau système de raies, si le chauffage est poursuivi le sulfate se décompose progressivement et son spectre disparaît tandis que s'affirment ceux des sulfates nous et tétrabasiques. A partir de 620°C, le phénomène inverse se produit et les raies de la forme β réapparaissent au détriment de celles des deux autres sulfates. Une trempe réalisée à ce stade montre la présence de la forme α.

Le cliché de poudre de la forme de haute température β est le suivant :

2 θ.	I_{obs}.	*d.*	2 θ.	I_{obs}.	*d.*
14,00.........	M	6,32	29,10.........	F	3,07
14,40.........	F	6,15	29,30.........	F	3,05
14,60.........	F	6,06	29,50.........	M	3,03
14,75.........	M	6,00	29,75.........	f	3,01
18,70.........	f	4,74	33,00.........	f	2,71
20,75.........	f	4,28	37,10.........	f	2,42
27,80.........	TF	3,20	38,30.........	f	2,35
28,25.........	M	3,16	41,40.........	f	2,18
28,60.........	f	3,12	42,30.........	f	2,13

Des monocristaux de la forme de basse température α sont obtenus par décomposition du sulfate de plomb sur une plaque de platine chauffante. Ils se présentent sous la forme d'aiguilles blanchâtres cristallisant perpendiculairement à la plaque. Tous ces échantillons sont maclés comme le montre l'étude par la méthode de Weissenberg. Les cristaux sont symétriques par rapport au plan $(10\bar{1})$.

La méthode de Laüe, en retour, a permis d'attribuer à la maille une symétrie monoclinique. Après étalonnage, à l'aide de chlorure de sodium, les paramètres ont été évalués à

$$a = 7,814\ \text{Å}, \quad b = 5,803\ \text{Å}, \quad c = 8,035\ \text{Å}, \quad \beta = 102°,64.$$

La densité mesurée $d = 7{,}08$ correspond à deux moles par maille ($d_{th} = 6{,}98$).

Il n'existe aucune extinction spécifique autre $0k0$ avec k impair, ce qui permet d'envisager les groupes de symétrie $P2_1$ et $P2_1/m$.

L'indexation du cliché de poudre de la forme α de basse température est la suivante :

2θ.	$I_{obs.}$	$I_{Esdaile}$.	d.	h, k, l,
11,25.........	F	M	7,86	0 0 1
15,02.........	M	M	5,89	1 0 $\bar{1}$
18,63.........	f	f	4,76	1 0 1
19,87.........	f	f	4,46	1 1 0
21,43.........	f	–	4,14	1 1 $\bar{1}$
23,43.........	M	Mf	3,79	1 0 $\bar{2}$
24,25.........	M	–	3,67	1 1 1
25,40.........	M	Mf	3,50	2 0 0 ; 2 0 1
27,32.........	TF	F	3,26	0 1 2
28,05.........	f	–	3,19	1 1 $\bar{2}$
29,82.........	TF	TF	2,99	2 1 0 ; 2 0 1 ; 2 1 $\bar{1}$
30,23.........	F	F	2,95	2 0 $\bar{2}$
30,90.........	F	F	2,89	0 2 0
32,95.........	M	–	2,716	0 2 1
37,53.........	M	–	2,394	2 0 2 ; 3 0 $\bar{1}$
37,78.........	M	M	2,379	0 1 3
38,15.........	M	M	2,357	2 0 $\bar{3}$; 3 0 0
39,15.........	M	Mf	2,299	1 2 $\bar{2}$

2θ.	$I_{obs.}$	$I_{Esdaile}$.	d.
40,38.........	f	f	2,232
40,87.........	f	–	2,206
42,28.........	f	–	2,136
42,58.........	f	–	2,121
43,58.........	M	–	2,075
43,78.........	M	Mf	2,066
46,07.........	F	Mf	1,968
47,90.........	M	f	1,897
49,60.........	M	–	1,836
49,85.........	F	Mf	1,828
50,80.........	M	M	1,796
52,80.........	F	f	1,732
54,25.........	F	Mf	1,689
56,48.........	f	–	1,628
58,48.........	M	f	1,577
58,87.........	M	Mf	1,567
60,63.........	M	Mf	1,526
61,25.........	M	f	1,512

En conclusion, cette étude a permis d'expliquer, à l'aide des techniques appropriées (analyse thermique différentielle, diffraction X à haute température), l'évolution thermique du sulfate de plomb dibasique $2\,PbO, PbSO_4$. La forme de basse température α se transforme à 450°C en une forme de haute température β. Cette dernière est instable et sa décomposition progressive conduit aux sulfates monobasique $PbO, PbSO_4$ et tétrabasique $4\,PbO, PbSO_4$. La recombinaison de ces deux composés, effective dès 620°C, aboutit à la forme β.

La variété de basse température est monoclinique ($a = 7{,}814$ Å, $b = 5{,}803$ Å, $c = 8{,}035$ Å, $\beta = 102°{,}64$, $Z = 2$).

La forme β est caractérisée par son spectre de diffraction X effectué à 650°C.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) J.-J. LANDER, *Electrochem. Soc.*, 95, 1949, p. 174.
(2) J. D. ESDAILE, *Electrochem. Soc.*, V, 113, 1966, p. 71.
(3) MARGULIS et KOPYLOV, *Zh. Neorgan Khim.*, 9 (3), 1964, p. 763-764.

(*Service de Chimie minérale appliquée de la Faculté des Sciences de Lille et École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,*
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation, identification et propriétés d'une série de dérivés du π-cyclopentadiényl hydruro tricarbonyle tungstène.* Note (*) de MM. **Philippe Kalck** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

Si la préparation des dérivés π-$C_5H_5W(CO)_2LH$ est aisée, leur identification a exigé le recours à des méthodes chimiques indirectes et la pratique de substitutions isotopiques. Une propriété remarquable de ces composés est l'exaltation considérable de l'intensité des bandes d'extension W-H due à un phénomène de résonance.

La présente Note relate la synthèse et l'identification chimique et spectrographique des dérivés de substitution du π-cyclopentadiényle hydruro tricarbonyle tungstène (I) [1]. Les complexes π-$C_5H_5W(CO)_2LH$ (II) s'obtiennent quantitativement par action directe sur (I) de coordinats L (avec L = triméthyl-, triéthyl-, triphényl- et triméthoxyphosphine), en solution dans l'hexane et à une température de l'ordre de 0°C, la triphénylphosphine réagissant toutefois plus lentement.

Tableau I.

Caractéristiques des dérivés π-$C_5H_5W(CO)_2LH$.

L.	F (°C).	ν(cm⁻¹) dans la région 2 100-1 800 cm⁻¹ (*a*).	δH (*b*).	δC_5H_5 (*b*).	δL (*b*).	J(W-H) (Hz).
CO........	–	2 025 F 1 937 TF	$+7,1_6$	$-4,5_9$	–	37 ± 1
$P(CH_3)_3$....	94-95	1 941 TF dédoublé 1 862 F * 1 855 TF	$+7,3_3$	$-4,8_3$	$-1,1_8$	45 ± 4
$P(C_2H_5)_3$...	46-47	1 937 TF 1 864 F * 1 854 TF	$+7,7_7$	$-4,7_4$	−0,6 −1,2 (*c*)	45 ± 2
$P(C_6H_5)_3$...	205 (avec déc.)	1 944 TF 1 874 m * 1 865 F	$+7,4_8$	$-4,7_0$	−7 (*d*)	45 ± 3
$P(OCH_3)_3$..	48	1 954 TF 1 883 TF 1 876 F ep *	$+7,7_0$	$-4,9_5$	$-3,2_9$	45 ± 3

(*a*) Mesurées en solution dans le cétane, sous 1 mm d'épaisseur sur « Perkin-Elmer » 225; l'étalonnage est réalisé par comparaison au spectre de la vapeur d'eau.

(*b*) Déplacement chimique (en parties par million) des protons des groupements H, C_5H_5, L, mesuré en solution saturée dans le benzène sur « Perkin-Elmer » R 10, 60 MHz par rapport au T. M. S. en référence externe.

(*c*) Spectre du 2ᵉ ordre.

(*d*) Masqué par le signal du solvant.

Les produits, isolés à l'état de cristaux jaunes, ont été caractérisés par l'analyse chimique d'une part, les analyses spectrographiques d'absorption infrarouge et de résonance magnétique nucléaire protonique d'autre part (tableau I).

Certaines des données du tableau I confirment sans difficulté la formule (II) de dérivés de substitution que nous avons attribuée aux produits isolés. Ce sont les signaux observés pour le radical cyclopentadiényle, pour les coordinats L, et en champ fort, par rapport au T. M. S., le signal caractéristique d'un hydrogène lié au métal. Les rapports

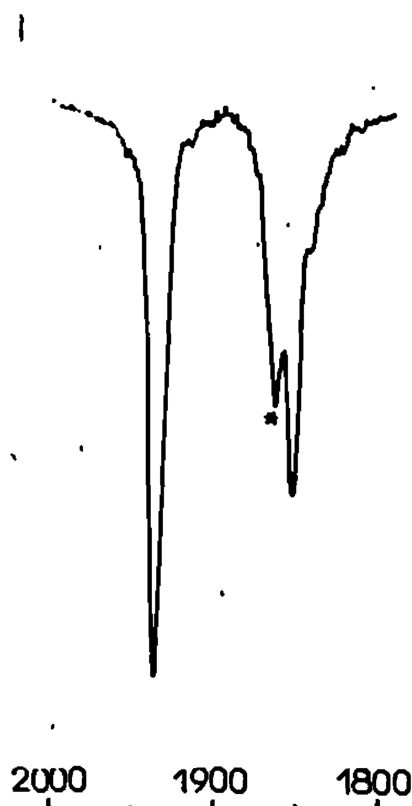


Fig. 1.
Spectre infrarouge du dérivé
π-$C_5H_5W(CO)_2[P(C_2H_5)_3]H$.

d'intensités de ces divers signaux sont également conformes à la formule proposée.

Toutefois l'existence des trois bandes d'absorption infrarouge observées dans la région des vibrations d'extension CO, semble entièrement infirmer la formule (II). Ne pouvant admettre, *a priori*, une bande d'extension W-H de forte intensité [*cf.* le cas de π-$C_5H_5W(CO)_3H$ ([2])] nous avons d'abord été conduits à suspecter l'existence de trois groupements carbonyle et par conséquent à envisager la formule globale π-$C_5H_5W(CO)_3LH$ (III).

A notre avis, l'analyse chimique, d'ailleurs rendue délicate par l'instabilité des produits étudiés ne permet pas de distinguer suffisamment nettement entre les deux possibilités (II) et (III) (ainsi dans le cas le plus favorable du dérivé de la triméthylphosphine, nous avons :

π-$C_5H_5W(CO)_2P(CH_3)_3]H$, calculé %, C 31,44; H 3,96; P 8,11;

π-$C_5H_5W(CO)_3[P(CH_3)_3]H$, calculé %, C 32,22; H 3,69; P 7,55;

et pour le dérivé isolé : trouvé %, C 31,73; H 4,01; P 8,03).

La réaction du tétrachlorure de carbone sur les dérivés en question, apporte en fait une preuve définitive du bien-fondé de la formule (II). On sait que l'action de CCl_4 sur π-$C_5H_5Mo(CO)_3H$ ([3]) permet de passer au dérivé π-$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$. Dans les mêmes conditions les dérivés (II) conduisent, *sans dégagement d'oxyde de carbone*, aux dérivés chlorés π-$C_5H_5W(CO)_2LCl$ que nous avons identifiés par analyse pondérale et par comparaison spectrographique infrarouge à un « échantillon authentique » obtenu par la méthode directe de E. O. Fischer et E. Moser ([4]) (par exemple, pour π-$C_5H_5W(CO)_2[P(C_2H_5)_3]Cl$, $\nu(CO)\,cm^{-1}$: 1959 TF

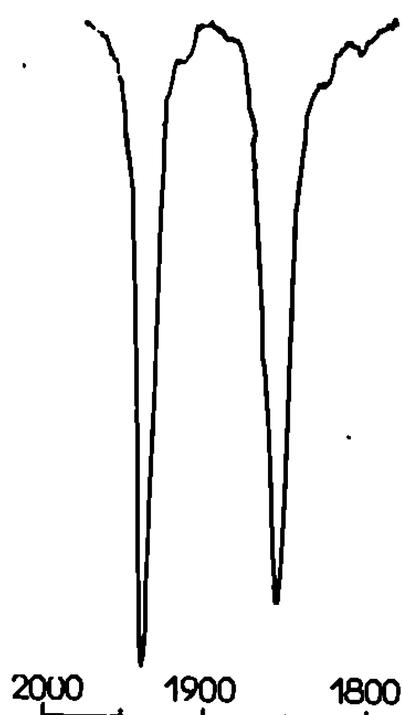


Fig. 2.
Spectre infrarouge du dérivé
π-$C_5H_5W(CO)_2[P(C_2H_5)_3]D$.

et 1866,5 TF [*cf.* remarque (*a*), tableau I] (calculé %, C 34,05; H 4,40; P 6,75; trouvé %, C 34,62; H 4,42; P 6,75).

Finalement, pour justifier l'allure des spectres observés (*fig.* 1) nous avons à partir de l'homologue deutéré de (I) ([2]) préparé les complexes π-$C_5H_5W(CO)_2LD$ (IV). La comparaison des spectres des dérivés (II) et (IV) permet, sans ambiguïté, d'attribuer les bandes marquées (*) dans le tableau I aux vibrations W—H (*fig.* 1 et 2) et de situer les fréquences W—D. Les rapports des fréquences W—H des dérivés (II) à celles W—D des dérivés (IV) sont bien conformes aux règles de substitutions isotopiques.

On peut donc conclure en définitive, que l'intensité observée pour les bandes W—H résulte d'une résonance due à la proximité des fréquences d'extension W—H et C—O.

Travail effectué dans le cadre de la R. C. P. n° 47 du C. N. R. S.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

([1]) R. B. King, *Organometallic Syntheses*, 1, Academie Press, New York, 1965, p. 156.

([2]) A. Davison, J. A. Mc Cleverty et Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (*London*), 1963, p. 1133.
([3]) T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, p. 104.
([4]) E. O. Fischer et E. Moser, *J. Organometal. Chem.*, 1966, p. 63.

(*Département de Chimie inorganique,*
Faculté des Sciences de Toulouse,
38, *rue des Trente-six-Ponts,*
Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les réactions de magnésiens arylés avec les alcoylchlorosilanes en l'absence de solvants complexants.* Note (*) de MM. **Raymond Calas** et **Paul Bourgeois**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs ont étudié l'action des alcoylchlorosilanes sur les magnésiens aryliques préparés en l'absence de solvants complexants. Ils observent une réaction totalement différente de celle qui a lieu en présence de ces solvants; avec le triméthylchlorosilane et le chlorure de phénylmagnésium par exemple, alors que dans ce dernier cas, le produit essentiel est le phényltriméthylsilane, en l'absence de solvants ce composé est obtenu en très petite quantité; par contre, il se forme de nombreux dérivés dont certains ont pu être identifiés, les plus importants étant le tétraméthylsilane et le diphényldiméthylsilane. Pour expliquer la formation de ces produits ils proposent un mécanisme radicalaire.

Le chlorure et le bromure de phénylmagnésium en solution dans un solvant complexant, tel que le THF, réagissent normalement avec les alcoylchlorosilanes. Ceci a déjà été précisé par divers auteurs et nous avons vérifié nous-mêmes que, par exemple, le chlorure de phénylmagnésium (I) préparé dans le THF réagit au sein de ce solvant avec le triméthylchlorosilane (II) en donnant le phényltriméthylsilane (III) avec un rendement supérieur à 80 %. Notons toutefois que nous avons pu mettre en évidence une très petite quantité (moins de 1 %) de tétraméthylsilane [1].

En revanche, en l'absence de solvants complexants, il se forme un grand nombre de produits dont la plupart ont pu être identifiés.

Toutefois, dans ce dernier cas, l'addition au milieu réactionnel d'une très petite quantité de solvant complexant conduit à une réaction du premier type. Il se forme presque uniquement (III).

Nous avons étudié principalement la réaction de (I) sur le triméthylchlorosilane. Quelques essais ont été réalisés avec le diméthyldichlorosilane, le méthyltrichlorosilane et le triéthylchlorosilane.

D'autres magnésiens arylés donnent des résultats du même ordre.

Pour faciliter l'exposé, nous utiliserons les abréviations suivantes : $Me = CH_3$; $Et = C_2H_5$, $\Phi = C_6H_5$.

1. Action de $\Phi MgCl$ sur Me_3SiCl. — Le magnésien est préparé à partir d'une mole de Φ-Cl et de 0,2 at-g de magnésien en poudre. On ajoute ensuite 0,2 mole de Me_3SiCl et l'on chauffe au reflux. Les produits volatils sont condensés dans un piège à — 50°.

Au bout de quelques heures, le dégagement gazeux s'arrête. On distille les produits de point d'ébullition inférieur à celui de Φ-Cl. Quant au résidu, il est hydrolysé, extrait à l'éther et rectifié après élimination de l'éther et du chlorobenzène.

1° *Étude des fractions légères.* — Les fractions légères sont analysées par chromatographie en phase gazeuse. On met ainsi en évidence :

Produits	Me_2SiH_2.	Me_3SiH.	Me_4Si.
Quantité en mole	Traces	0,008	0,103

2° *Étude des fractions lourdes.* — Les composés ci-dessous ont été isolés par distillation fractionnée et identifiés par référence avec ces dérivés préparés par des voies différentes :

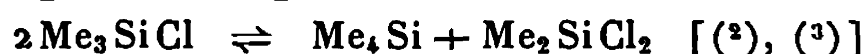
Produits......	$\Phi SiMe_3$.	$\Phi_2 SiMe_2$.	$\Phi_3 SiMe$.	$\Phi SiMe_2OH$.	$(\Phi SiMe_2)_2O$.	Φ-Φ.
Quantité en mole......	0,012	0,032	0,014	0,004	0,001	0,004

Le phényltriméthylsilane qui est prépondérant lorsqu'on opère en présence de solvants complexants se forme dans une très faible proportion : 0,012 mole, soit 6 %.

Par contre, il apparaît : Φ_2SiMe_2, 16 % et Φ_3SiMe, 7 %.

Le produit principal de la réaction est Me_4Si. A noter la présence de Me_3SiH.

Mécanisme. — On peut évidemment penser à une dismutation de Me_3SiCl. Notons cependant qu'une dismutation de la forme



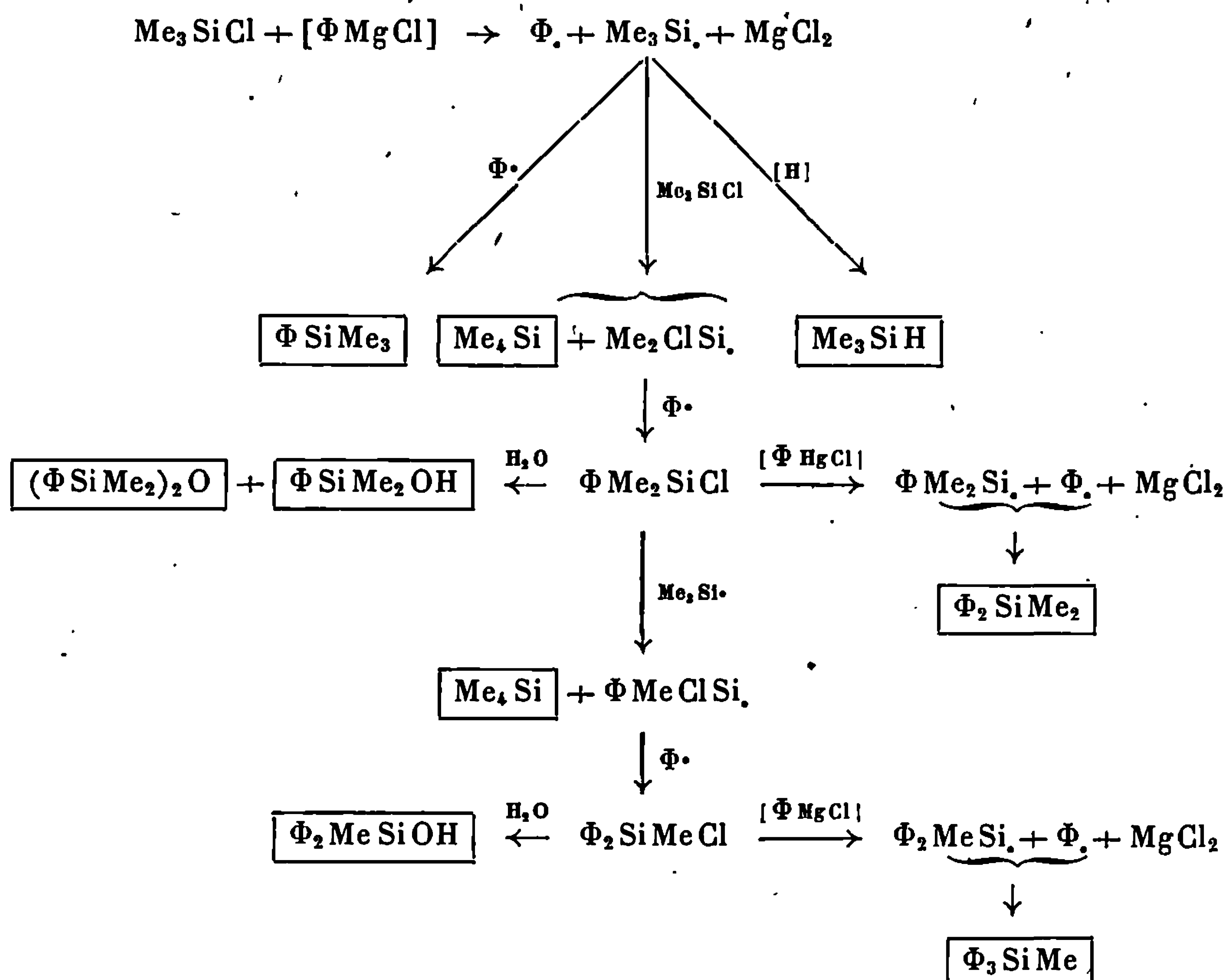
$$2Me_3SiCl \rightleftharpoons Me_4Si + Me_2SiCl_2 \quad [(^2), (^3)]$$

correspondrait, d'après la proportion de Me_4Si trouvée, à un rendement en ce dérivé, aux erreurs d'expériences près, de 100 %. Or il n'a jamais été mis en évidence de dismutation en présence de $MgCl_2$.

Il apparaît plus logique d'admettre un mécanisme radicalaire faisant intervenir le radical $[Me_3Si.]$.

A l'appui de cette opinion, notons la présence, dans toutes les expériences, de Me_3SiH (IV) qui paraît caractériser l'apparition du radical $[Me_3Si.]$; celui-ci capterait un proton au milieu pour donner (IV).

Les réactions suivantes pourraient par exemple être envisagées (les produits isolés sont encadrés) :



Remarque. — Avec ΦMgCl et Et_3SiCl, on met en évidence également du tétraéthylsilane ainsi que du triéthylsilane.

2. Action de ΦMgCl sur Me_2SiCl_2. — Cette réaction n'a pas été étudiée d'une manière aussi approfondie que la précédente. Cependant, on a pu mettre en évidence, après réaction de l'organomagnésien sur le diméthyldichlorosilane :

1° Produits légers : Me_2SiH_2, Me_3SiH, Me_4Si et Me_3SiCl.

2° Produits lourds : $Φ_2SiMe_2$, $ΦSiMe_3$ ainsi que du $Φ_3SiMe$ (principalement).

3. Action de ΦMgCl sur $MeSiCl_3$. — La réaction a été jusqu'à maintenant peu étudiée. Nous avons mis en évidence cependant dans les produits légers, du Me_3SiCl.

Ces travaux seront poursuivis. On peut penser également que l'étude de la réactivité des organomagnésiens en l'absence de solvants complexants devrait être largement reprise en Chimie organique pure.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) R. Calas, P. Bourgeois et C. Esclamadon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1967, p. 760.
(2) R. O. Sauer et E. M. Hadsell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3590.
(3) P. D. Zemany et F. P. Price, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4222.

*(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isostères sulfurés du benzo-[a] anthracène.* Note (*) de M. **Pierre Faller**, présentée par M. Georges Champetier.

L'auteur décrit la synthèse et quelques propriétés physiques de deux nouveaux isostères sulfurés du benzo-[a] anthracène.

Plusieurs isostères sulfurés de composés à squelette benzo-[a] anthracénique avaient été préparés ([1]), en vue de comparer, dans les deux séries, propriétés physiologiques et spectrographiques; ce fut le cas notamment pour un certain nombre d'isostères sulfurés du cholanthrène ou de méthylcholanthrènes ([2]), et dont l'étude physiologique, actuellement encore en cours ([4]), compare en particulier la variation des propriétés cancérigènes en fonction de la position et du mode d'annélation du noyau thiophénique. Dans le cadre de l'étude comparative du benzo-[a] anthracène et de ses sept isostères sulfurés possibles, nous décrivons ici la synthèse et quelques propriétés spectrographiques des anthra-[1.2-*b*]- et anthra-[2.1-*b*] thiophènes 1 et 2 ([6]), ainsi que de l'anthra-[2.3-*b*] thiophène 3, isostère du naphtacène.

Ces composés sont obtenus par pyrolyse, selon Elbs, des cétones 4 et 5 obtenues elles-mêmes suivant le schéma ci-dessous. Il est prouvé une nouvelle fois que cette réaction de cyclodéshydratation s'accompagne de plusieurs réactions secondaires (réduction de la cétone de départ, oxydation des composés formés ou intermédiaires en quinones). Dans le cas de la cétone 5 il y a, comme prévu, production des isostères phénique 2 et acénique 3 (en moindre quantité). La séparation de ces mélanges est réalisée sur colonne d'alumine; les structures sont prouvées au moyen de l'analyse et des techniques spectrographiques classiques (ultraviolet, infrarouge, R. M. N.).

Description des corps nouveaux :

— (*o*-toluoyl)-7 benzo-[*b*] thiophène 4 : paillettes incolores (éthanol), F 113°.

Analyse : $C_{16}H_{12}OS$, calculé %, C 76,18; H 4,80; trouvé %, C 76,36; H 4,91.

Infrarouge : $\nu^{C=O}_{cm^{-1}}$ 1634 (KBr).

Ultraviolet et R. M. N. : *voir* référence ([3]).

Dinitro-2.4 phénylhydrazone de 4 : poudre cristalline orangée (éthanol-benzène) F_{inst} 238°.

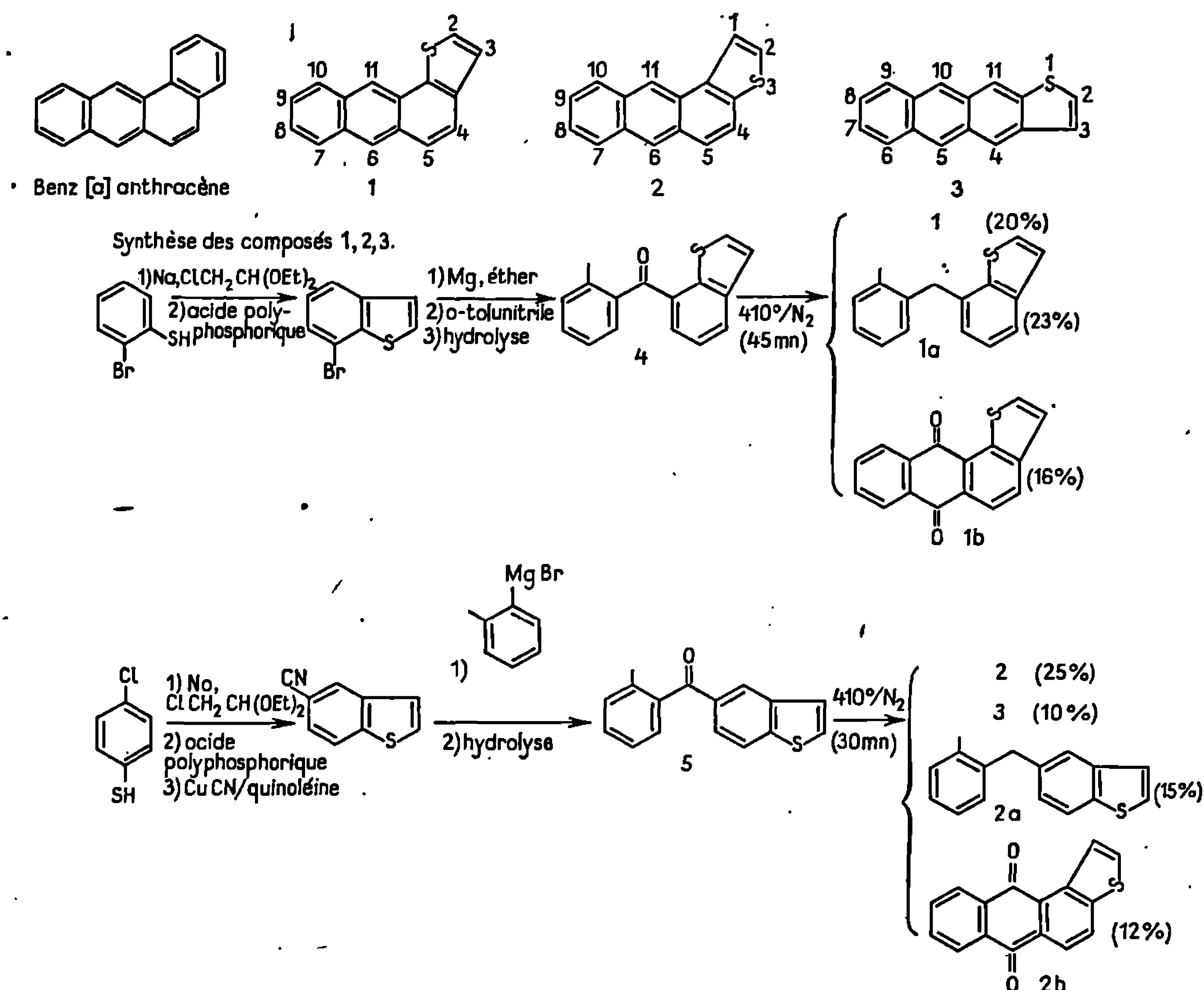
Analyse : $C_{22}H_{16}O_4N_4S$; calculé %, C 61,11; H 3,73; N 12,96; trouvé %, C 60,68; H 3,69; N 12,79.

— Anthra-[1.2-*b*] thiophène 1 : paillettes nacrées (éthanol-benzène), F_{inst} 121°.

Analyse : $C_{18}H_{10}S_1$, calculé %, C 82,04; H 4,30; S 13,66; trouvé %, C 81,82; H 4,33; S 13,51.

Ultraviolet (dioxanne) ([5]) : 382 (3,64); 365 (3,80); 347 (3,70); 331 (3,48); 317 (3,21); [289] (4,63); 279 (4,83); [270] (4,66); [260] (4,41); 231 (4,52).

R. M. N. ($CDCl_3$; δ en parties par million/TMS) : H_2 et H_3 : 7,52; H_4 et H_5 : 7,82; H_6 : 8,47; H_7 : 8,02; 1/2 ($\delta_{H_8}+\delta_{H_9}$) : 7,50; H_{10} : 8,10; H_{11} : 8,66.



Complexe avec l'acide picrique : aiguilles brun-rouge (éthanol absolu), F 145°.

Analyse : $C_{22}H_{13}O_7N_3S$; calculé %, C 57,02; H 2,83; N 9,07; trouvé %, C 56,72; H 2,84; N 9,03.

Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone : poudre cristalline rouge sombre (éthanol absolu), F_{inst} 227°.

Analyse : $C_{29}H_{15}O_7N_3S$; calculé %, C 63,38; H 2,75; N 7,65; trouvé %, C 63,13; H 2,81; N 7,44.

— (*o*-méthyl-benzyl)-7 benzo-[*b*] thiophène 1 *a* : liquide visqueux incolore; structure caractérisée essentiellement en R. M. N. (CCl_4) par trois protons (CH_3) à $2,22.10^{-6}$ et deux protons à $4,18.10^{-6}$ ($—CH_2—$).

— dioxo-6.11 anthra-[1.2-*b*] thiophène 1 *b* : fines aiguilles jaunes (éthanol-dioxanne), F 119° [(1) : F 120°].

— (*o*-toluoyl)-5 benzo-[*b*] thiophène 5 : aiguilles incolores (éthanol), F 71°.

Analyse : $C_{16}H_{12}OS$, calculé %, C 76,18; H 4,80; S 12,68; trouvé %, C 76,14; H 4,82; S 12,82.

Infrarouge : $\nu_{cm^{-1}}^{C=O}$: 1652 (KBr).

Ultraviolet et R. M. N. : *voir* référence (3).

Dinitro-2.4 phénylhydrazone de 5 : poudre cristalline orange (éthanol), F_{inst} 273°.

Analyse : $C_{22}H_{16}O_4N_4S$, calculé %, C 61,11; H 3,73; N 12,96; trouvé %, C 60,68; H 3,69; N 12,79.

— Anthra-[2.1-*b*] thiophène 2 : paillettes nacrées (éthanol-benzène), F_{inst} 200°.

Ultraviolet (dioxanne) (5) : 382 (3,94); 362 (4,00); 345 (3,86); 328 (3,65); 285 (4,71); 274 (4,70); 262 (4,82); 238 (4,56); 220 (4,41).

R. M. N. ($CDCl_3$; δ en parties par million/TMS) : H_1 : 8,12; H_3 : 7,62; H_4 et H_5 : 7,83; H_6 : 8,48; H_7 : 8,03; 1/2 ($\delta H_8 + \delta H_9$) : 7,52; H_{11} : 8,83.

Analyse : $C_{16}H_{10}S$, calculé %, C 82,04; H 4,30; S 13,66; trouvé %, C 81,85; H 4,15; S 13,67.

Complexe avec l'acide picrique : aiguilles brunes (éthanol absolu), F_{inst} 157°.

Analyse : $C_{22}H_{13}O_7N_3S$, calculé %, C 57,02; H 2,83; N 9,07; trouvé % C 56,68; H 2,98; N 9,04.

Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone : aiguilles brunes (éthanol-benzène), F_{inst} 231°.

Analyse : $C_{29}H_{15}O_7N_3S$, calculé %, C 63,38; H 2,75; N 7,65; trouvé %, C 63,21; H 2,90; N 7,51.

— Anthra-[2.3-*b*] thiophène 3 : poudre cristalline jaune vif (benzène-dioxanne), F_{inst} 330°.

Ultraviolet (dioxanne) (5) : 435 (3,72); 409 (3,69); 387 (3,47); 345 (3,12); 328 (2,96); 295 (4,24); [285] (4,64); 279 (4,93); 271 (4,85); [264] (4,68); [252] (4,37); [235] (4,12).

R. M. N. : Spectre inexploitable en raison de la très faible solubilité.

Analyse : $C_{16}H_{10}S$, calculé %, C 82,04; H 4,30; S 13,66; trouvé %, C 81,58; H 4,65; S 13,67.

(*o*-méthyl-benzyl)-5 benzo-[*b*] thiophène 2 *a* : liquide visqueux incolore caractérisé en R. M. N. (CCl_4; δ en parties par million/TMS) par trois protons (CH_3) à 2,25 et deux protons ($-CH_2-$) à 4,10.

— Dioxo-6.11 anthra-[2.1-*b*] thiophène 2 *b* : aiguilles jaune vif (éthanol-dioxanne), F_{inst} 196°; infrarouge : $\nu_{cm^{-1}}^{C=O}$ 1661 (KBr).

Analyse : $C_{16}H_8O_2S$, calculé %, C 72,73; H 3,05; S 12,11; trouvé %, C 72,53; H 3,22; S 12,37.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) H. D. HARTOUGH et S. L. MEISEL, *Compounds with Condensed Thiophene Rings*, Interscience Publ., New York, 1954.

(2) P. FALLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3618 et 3667.

(3) P. FALLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (sous presse).

(4) Laboratoire d'Études sur les Effets pathologiques du Tabac, Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif.

(5) Maximums d'absorption en millimicrons; log ε entre parenthèses; [ ] point d'inflexion.

(6) Nomenclature du *Ring Index*.

(Laboratoire de Chimie organique,
C. S. U. de Metz, Ile du Saulcy, Metz, Moselle.)

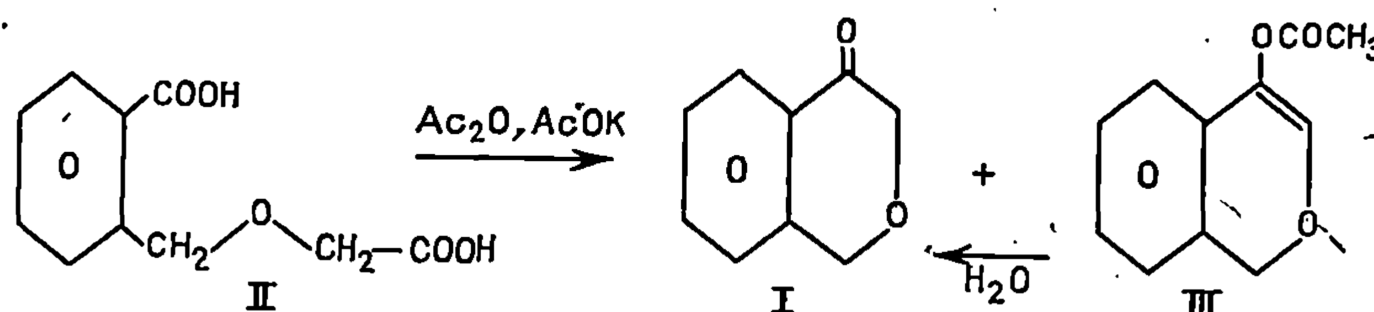
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'isochromanone-4 et de l'isobenzopyranne.*

Note (*) de Mmes **Claude Normant-Chefnay, Janine Thibault** et M. **Pierre Maitte**, transmise par M. Henri Normant.

La cyclisation, en milieu anhydride acétique-acétate de potassium, de l'acide (*o*-carboxy)-benzyloxyacétique conduit à l'isochromanone-4, matière première pour la préparation de l'isobenzopyranne. Cette cyclisation échoue pour l'homologue supérieur. Une voie d'accès à l'homoisochromanone-5 est décrite.

Colonge, Descotes et Fournier [1] avaient essayé de préparer l'isochromanone-4 (I) par cyclisation de l'éther chlorométhylique de l'alcool phénacylique $C_6H_5COCH_2OH$ et montré que le composé isolé était en fait la dicétone $C_6H_5CO.CO.CH_3$.

Nous avons pu obtenir la cétone (I) par cyclisation de l'acide (*o*-carboxy)-benzyloxyacétique (II) par l'acétate de potassium en milieu anhydride acétique selon la méthode classique :



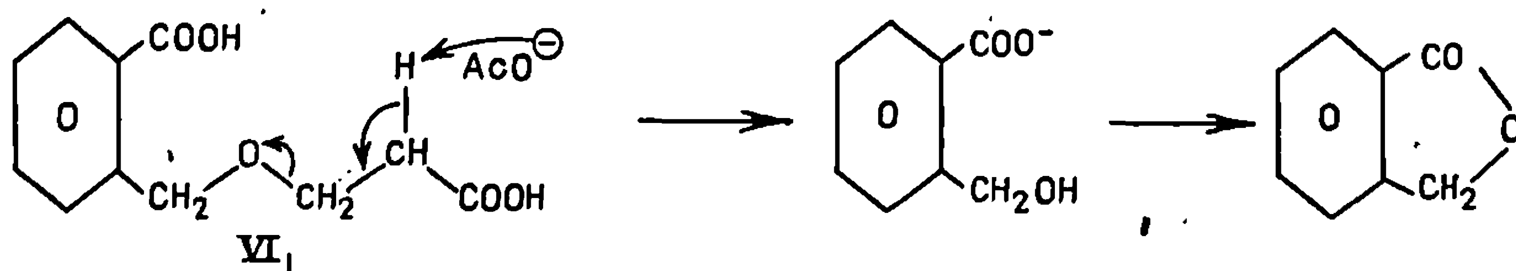
L'acide (II) est accessible à partir de l'acide *o*-toluique, aisément transformé en *o*-chlorométhylbenzoate d'éthyle (IV) [2]. Dans (IV), le chlore peut être remplacé par le reste $—OCH_2.COOEt$ avec un rendement de 65 % à condition d'opérer dans le diméthylsulfoxyde, avec la quantité stœchiométrique d'éthylate de sodium et un excès notable de glycolate d'éthyle. Le diester ainsi obtenu est transformé quantitativement en (II).

En fait, la cyclisation de (II) conduit à un mélange de (I) et de son acétate d'énol (III), le passage (III) → (I) est réalisé par hydrolyse alcaline. Le rendement en (I) à partir de (II) est ainsi de 40 %.

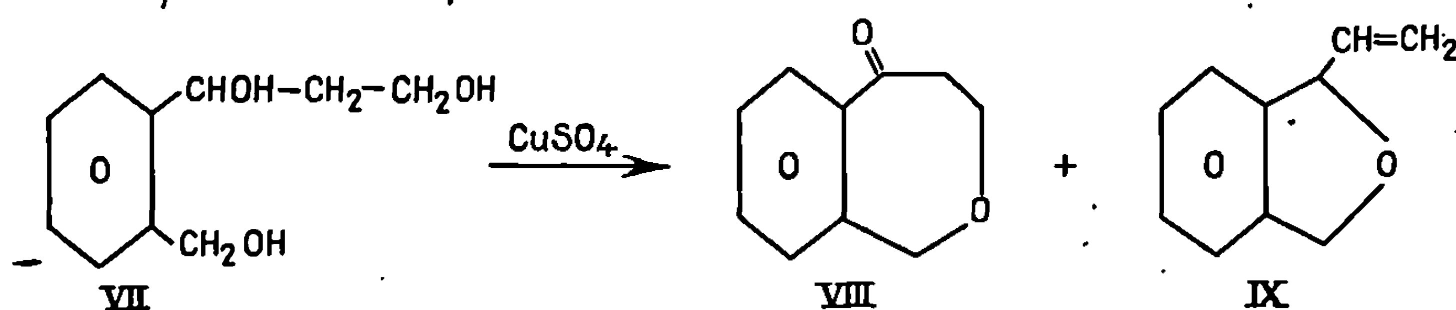
Des résultats analogues ont été obtenus en série séléniée par Renson et Pirson [3].

La condensation, sur l'*o*-chlorométhylbenzoate d'éthyle (IV), du dérivé sodé du β-hydroxypropionate d'éthyle, conduit au diester (V) de l'acide (VI) avec un rendement de 20 % seulement : en milieu basique, cette réaction est concurrencée par celle de β-élimination, et nous avons pu mettre en évidence la présence d'acrylate d'éthyle.

La saponification de (V) doit être réalisée en milieu aqueux : en milieu alcoolique, on aboutit au phtalide; il en est de même si l'on traite (VI) par Ac_2O-Ac OK.



L'homoisochromanone-5 (VIII) n'est donc pas accessible par cette méthode; elle a pu être préparée, avec un rendement inférieur à 10 %, par chauffage du triol (VII) avec $CuSO_4$ anhydre.



A côté de polymères, on isole du vinylphtalanne (IX) : il y a donc compétition entre les deux cyclodéshydratations possibles, celle conduisant à (IX) *via* le β-hydroxyéthylphtalanne étant nettement favorisée de par la mobilité du —OH benzylique et de par la facilité de formation du cycle pentagonal. L'obtention de l'homoisochromanone (VIII) résulte de l'oxydation de l'alcool correspondant : après réaction, on trouve effectivement du cuivre métallique.

La réduction de l'isochromanone-4 (I) par l'aluminohydrure de lithium conduit (Rdt 75 %) à l'isochromanol-4. Cet alcool, chauffé à 160° sur $CuSO_4$ anhydre, reste inaltéré [alors que le chromanol-4 donne le 2 H-benzopyranne ([4])]. Sa déshydratation peut être réalisée au moyen de l'hydrogénosulfate de potassium. On a ainsi une nouvelle voie d'accès à l'isobenzopyranne (isochromène) qui peut être plus rentable que celles proposées par Chatterjea ([5]) à partir de l'isocoumarine et par Griffin et coll. ([6]) par irradiation de l'oxyde d'indène.

DESCRIPTION DES PRODUITS OBTENUS :

o-(éthoxycarbonyl)-benzyloxyacétate d'éthyle, $C_{14}H_{18}O_5$, $\acute{E}_{0,1}$ 140°; n_D^{25} 1,5010.

Acide (o-carboxy)-benzyloxyacétique (II), $C_{10}H_{10}O_5$, F 160°.

Acétoxy-4 isochromène, $C_{11}H_{10}O_3$, $\acute{E}_8$ 140-143°; n^{25} 1,5560. Spectre R. M. N. (le nombre de protons est indiqué entre parenthèses) : 7,4 (4); 6,65 (1); 5,05 (2); $2,25.10^{-6}$ (3).

Isochromanone-4, $C_9H_8O_2$, $É_{12}$ 118-120°; n_D^{25} 1,5670. Spectre R. M. N. : 7,5 (4); 4,80 singulet (2); 4,25.10^{-6} singulet (2).

Isochromanol-4, $C_9H_{10}O_2$, F 68°. Spectre R. M. N. : 7,3 (4); 4,5 singulet (2); 4,4 singulet (1); 3,5 singulet (1); 3,4.10^{-6} doublet (2).

Isochromène, C_9H_8O, $É_8$ 78-80; n_D^{25} 1,5780. Spectre R. M. N. : 6,95 (4); 6,48-6,55 doublet (1); 5,68-5,75 doublet (1); 5 singulet (2).

(o-éthoxycarbonyl)-benzyloxy-3 propionate d'éthyle, $C_{15}H_{20}O_5$, $É_{0,1}$ 145-150°; n_D^{25} 1,5010.

Acide (o-carboxy)-benzyloxy-3 propionique, $C_{11}H_{12}O_5$, F 125-126°.

Homoisochromanone-5, $C_{10}H_{10}O_2$, $É_7$ 80-84; F 98°. Spectre R. M. N. : 7,4 (4); 5,1 singulet (2); 4,45 triplet (2); 3,05.10^{-6} triplet (2).

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) J. Colonge, G. Descotes et M. Fournier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4083 et 259, 1964, p. 3566.
(2) Davies et W. Perkin, *J. Chem. Soc.* (London), 121, 1922, p. 2202.
(3) M. Renson et P. Pirson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 75, 1966, p. 456.
(4) G. Fontaine, F. Baranton et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(5) J. N. Chatterjea, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2636.
(6) H. Kristinsson, R. A. Mateer et G. W. Griffin, *Chem. Commun.*, 13, 1966, p. 415.

(*Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phosphines alléniques. Influence des radicaux portés par le phosphore sur les paramètres R. M. N. Signes relatifs des couplages phosphore-proton.* Note (*) de Mme **Marie-Paule Simonnin** et M. **Claude Charrier**, transmise par M. Henri Normant.

Les spectres R. M. N. de phosphines alléniques montrent que les signes relatifs des couplages phosphore-proton à travers deux et quatre liaisons dépendent de la nature des radicaux liés au phosphore.

L'étude de phosphines alléniques α-méthylées, qui permet de déterminer le signe du couplage phosphore-proton à travers quatre liaisons par rapport au signe du couplage à travers trois liaisons, montre que $^4J_{PH}$, normalement négatif, peut devenir positif quand le phosphore est substitué par des groupements fortement donneurs par effet de résonance. Les valeurs de ce couplage présentent une variation sensiblement linéaire avec la somme des constantes inductive et de résonance des radicaux liés au phosphore.

Les résultats obtenus précédemment concernant les signes relatifs des couplages phosphore-proton dans la bis-(diméthylamino)-propadiényl-phosphine et dans la diéthyl-propadiényl-phosphine ([1]), nous ont amenés à étudier l'influence des radicaux liés au phosphore sur les grandeurs et les signes relatifs des couplages phosphore-proton à travers deux et quatre liaisons dans les phosphines alléniques.

Les résultats des divers composés étudiés, rassemblés dans le tableau I, indiquent que les couplages phosphore-proton sont de même signe dans les deux premiers composés et de signes contraires dans les cinq autres, l'un de ces couplages change donc de signe dans cette série.

Les grandeurs de ces couplages montrent que $^2J_{PH}$ est toujours relativement grand (compris entre 9 et 17 Hz) alors que $^4J_{PH}$ est plus petit et a une valeur proche de zéro dans le propadiényl-phosphonite d'éthyle.

TABLEAU I.

$$\overset{(X)}{RR'P}\overset{(A)}{CH}=C=\overset{(B)}{CH_2}$$

R, R′	δ_A.	δ_B.	$\lvert ^4J_{AB} \rvert$.	$^2J_{PH}$.	$^4J_{PH}$.	Sig. relat. J_{PH}.	σ_p.	σ_i.	σ_r.
$[(CH_3)_2N]_2$ (a)….	5,15	4,59	6,9	$\pm 17,7_5$	$\pm 5,0$	Ident.	—1,66	+0,20	—1,52
$(CH_3)_2N$, CH_3CH_2O (a)..	$5,25_2$	$4,63_9$	$6,8_5$	$\pm 13,4_5$	$\pm 1,3_4$	»	—1,07	+0,35	—1,26
$[CH_3CH_2O]_2$ (a)..	$5,44_3$	$4,73_6$	$6,8_8$	$\pm 9,8_2$	$\mp 0,5_6$	Opp.	—0,48	+0,50	—1,00
$[CH_3CH_2]_2$ (a)….	5,20	4,58	6,8	$\pm 15,5$	$\mp 1,4$	»	—0,30	—0,10	—0,26
$(CH_3)_2N$, C_6H_5 (a)….	$5,56_3$	4,63	$6,7_2$	$\pm 8,7_2$	$\mp 2,1$	»	—0,84	+0,20	—0,85
$[C_6H_5]_2$ (a)…….	$5,68_7$	4,49	6,6	$\pm 9,2_4$	$\mp 3,0$	»	—0,02	+0,20	—0,18
$[Cl]_2$ (b)………	$6,10_4$	$5,13_8$	$6,5_7$	$\pm 9,5_2$	$\mp 3,6_4$	»	+0,45	+0,94	—0,48

(a) sans solvant; (b) solution dans $CCl_2=CCl_2$; δ en parties par million; J en hertz. Spectromètre « Varian A 60 »; TMS, référence interne.

Ces résultats suggèrent que le couplage à travers deux liaisons conserve probablement le même signe dans cette série, mais que celui à travers quatre liaisons peut changer de signe. Il est intéressant de vérifier la validité de cette hypothèse, en comparant le signe de $^4J_{PH}$ à celui de $^3J_{PH}$ observé dans les phosphines alléniques α-méthylées. En règle générale les couplages vicinaux sont toujours positifs [2] : en effet, les résultats de la littérature montrent que le couplage phosphore-proton à travers trois liaisons est positif dans tous les cas étudiés.

TABLEAU II.

$R_2P—C(CH_3)=C=CH_2$

R.	δ(CH_3).	δ(CH_2).	$\|^5J_{HH}\|$.	$^3J_{PH}$.	$^4J_{PH}$.	Sig. relat.
$(CH_3)_2N$.......	1,60	4,51	3,1	±7,85	±4,6	Ident. (*)
Cl............	2,05	5,07	2,9	±3,4	∓8,6	Opp. (**)

Spectre enregistré à partir du liquide pur.

(*) Signe relatif déterminé par « tickling ».

(**) Signe relatif déterminé par double irradiation réalisée avec un découpleur homonucléaire « Varian » type V.6058.

Le tableau II groupe les résultats obtenus pour deux (méthyl-1 propadiényl) phosphines.

Dans la dichloro-(méthyl-1 propadiényl)-phosphine, $^3J_{PH}$ et $^4J_{PH}$ étant de signes opposés, le couplage à travers quatre liaisons est vraisemblablement négatif; au contraire, ces couplages sont de même signe dans la bis-(diméthylamino) (méthyl-1 propadiényl) phosphine et $^4J_{PH}$ est donc vraisemblablement positif dans ce composé.

Ces deux résultats confirment que le signe du couplage à travers quatre liaisons dépend de la nature des radicaux liés au phosphore.

En supposant que $^4J_{PH}$ conserve le même signe dans les propadiényl phosphines et les (méthyl-1 propadiényl) phosphines, les résultats précédents montrent que $^4J_{PH}$ est positif dans les deux premiers cas et négatif dans les cinq autres alors que $^2J_{PH}$ est positif dans les sept cas considérés.

Il ne semble pas y avoir de relation simple entre les valeurs de $^2J_{PH}$ et $^4J_{PH}$; par contre, ce dernier varie d'une façon monotone et approximativement linéaire avec la somme des constantes de Hammett des deux radicaux portés par le phosphore.

En particulier, lorsque le phosphore est substitué par deux chlores : radicaux fortement attracteurs par effet inducteur et faiblement donneurs par effet de résonance, $^4J_{PH}$ est négatif. Au contraire, pour des substituants diamino : groupes légèrement attracteurs par effet inducteur et fortement donneurs par effet de résonance, le couplage devient positif.

Ces résultats sont en accord avec l'existence d'une liaison $p_\pi - d_\pi$ entre le doublet libre de l'azote et l'orbitale 3*d* vacante du phosphore ([3]). Ce caractère partiellement multiple de cette liaison apporterait une contribution positive au couplage phosphore-proton à travers quatre liaisons.

En conclusion, les signes probables des couplages phosphore-proton dans les phosphines alléniques sont donnés par la séquence suivante :

$$^{2}J_{PH} + \quad ^{3}J_{PH} + \quad ^{4}J_{PH} - \text{ ou } +$$

(*) Séance du 29 juillet 1968.

([1]) C. Charrier et M.-P. Simonnin, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1347.
([2]) R. K. Harris et R. G. Hayter, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2282.
([3]) M.-P. Simonnin, J.-J. Basselier et C. Charrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3544.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique et de Spectrographie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode de calcul des isothermes d'adsorption par volumétrie.* Note (*) de MM. **Bernard Lespinasse** et **Édouard Brousse**, présentée par M. Maurice Letort.

On présente une nouvelle manière de calculer les isothermes d'adsorption à partir de l'information fournie par la méthode expérimentale qui procède par variation du volume de l'enceinte contenant l'échantillon : l'isotherme est obtenue par l'intégration d'une équation différentielle du premier ordre.

On a décrit antérieurement ([1]) une nouvelle méthode pour la détermination des isothermes d'adsorption : dérivée de la méthode volumétrique classique, elle utilise la pente de la tangente à l'isotherme de compressibilité du gaz dont on détermine la valeur, en présence de l'échantillon adsorbant et à l'équilibre, au voisinage de chaque point de mesure; l'isotherme d'adsorption est finalement calculée par intégration numérique d'une équation différentielle du premier ordre. Cette méthode présente deux inconvénients : elle est plus coûteuse en expériences que la technique volumétrique classique et nécessite, comme cette dernière, la détermination effective du nombre des moles gazeuses introduites dans l'enceinte contenant l'échantillon. On se propose d'en étendre la théorie à l'exploitation de l'information expérimentale fournie par la variante de la technique classique qui procède par variation du volume de l'enceinte contenant l'échantillon adsorbant ([3]) ([4]): on verra que les deux inconvénients évoqués ci-dessus sont alors éliminés et qu'aucune détermination explicite de quantité adsorbée n'est nécessaire, si on peut se contenter de la forme exacte de l'isotherme.

1. Appareillage. — L'appareillage est décrit schématiquement par la figure 1 : l'ampoule (1) contenant l'échantillon adsorbant est munie : *a.* d'un dispositif de mesure de la pression (2); *b.* d'un cylindre étalonné (3) dans lequel se meut un piston (de mercure) (4); *c.* d'une prise de vide (5); *d.* d'une canalisation (6) permettant d'introduire le gaz adsorbable en quantités éventuellement mesurées.

2. Technique expérimentale. — Après dégazage de l'échantillon, le piston étant vers la partie inférieure du cylindre, on introduit dans l'enceinte une quantité, éventuellement quelconque mais faible, du gaz adsorbable; puis, par mesure de la pression p d'équilibre lue à la suite d'élévations successives du piston qui donnent à l'enceinte (ampoule et cylindre) des volumes V, variables mais connus, on trace l'isotherme de compressibilité du gaz en présence de l'échantillon adsorbant en portant (de préférence) $1/p$ en fonction de V. Quand le piston est vers la partie supérieure du cylindre, on introduit, tout en l'abaissant de manière à

maintenir la pression constante, une nouvelle quantité quelconque de gaz et l'on continue le tracé de l'isotherme de compressibilité : on obtient ainsi des tronçons de courbes, analogues à ceux schématisés sur la figure 2; ils représentent la fonction $V(p)$.

3. Exploitation des résultats dans le cas ou le gaz est parfait. — Soit V le volume délimité par l'ampoule (vide) et la partie du cylindre située au-dessus du piston, V_{E_1} le volume de l'échantillon adsorbant (le volume occupé par les molécules adsorbées est supposé négligeable).

Au cours de la compression qui suit l'introduction n° i de gaz et pour la position du piston correspondant au volume V, le nombre total n_{t_i}, éven-

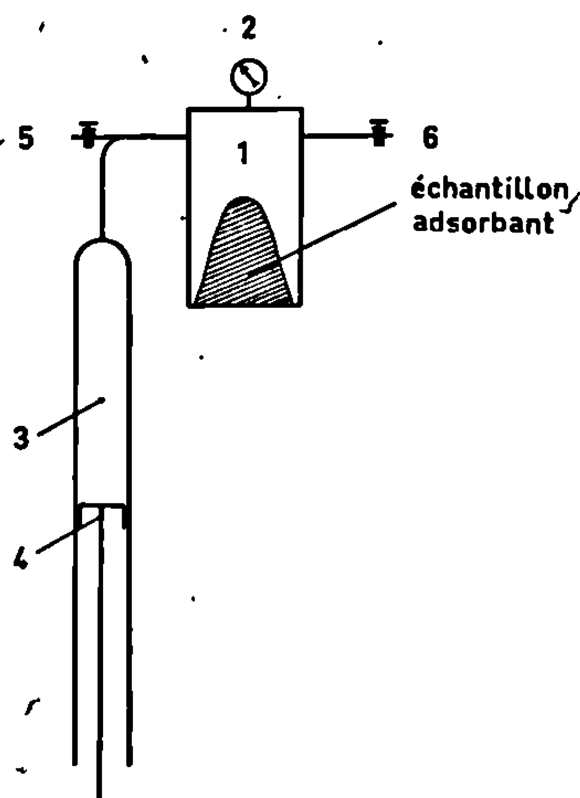


Fig. 1. — Schéma de l'apparei.

tuellement inconnu mais constant, des moles présentes dans l'enceinte peut être considéré comme scindé en deux groupes : 1° n_a moles à l'état adsorbé ou condensé; 2° n_g moles à l'état gazeux parfait dans le volume $V - V_{E_1}$. Dans ces conditions, on a la relation

$$n_{t_i} = n_a + \frac{p(V - V_{E_1})}{RT} \tag{1}$$

dont la différentielle, nulle, fournit l'équation différentielle de l'isotherme de compressibilité à l'équilibre, en présence de l'échantillon adsorbant, soit

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{RT\frac{dn_a}{dp} + V - V_{E_1}}. \tag{2}$$

Or, dp/dV est connu puisqu'on a déterminé expérimentalement l'isotherme de compressibilité à l'équilibre; si $K^*(p)$ désigne sa pente, on a

$$K^*(p) = \frac{d}{dV}\left(\frac{1}{p}\right) = -\frac{1}{p^2}\frac{dp}{dV}. \tag{3}$$

Compte tenu de (3), (2) n'est autre alors que l'équation différentielle de l'isotherme d'adsorption qui s'écrit finalement

$$RT\left(\frac{dn_a}{dp}\right) + V(p) - V_{E_1} - \frac{1}{pK^*(p)} = 0. \tag{4}$$

L'intégration numérique de l'équation différentielle (4), le long des divers tronçons de l'isotherme de compressibilité (*fig.* 2), fournit l'isotherme d'adsorption sous réserve qu'on connaisse un seul de ses points.

4. DISCUSSION. — 1° L'information fournie par la méthode classique qui procède par variation du volume de l'enceinte renfermant l'échantillon est incluse dans : *a.* le nombre total n_{t_1} des moles gazeuses présentes dans l'enceinte après la première introduction (condition initiale); *b.* la courbe $V(p)$; elle est entièrement utilisée par la méthode proposée qui, par

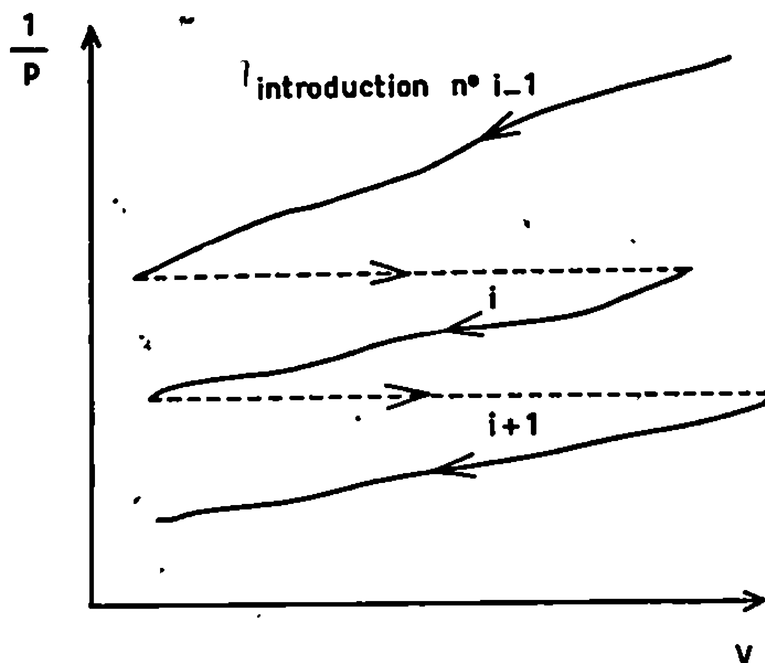


Fig. 2. — Allure de l'isotherme de compressibilité.

ailleurs, semble exploiter plus complètement l'information expérimentale puisqu'elle fait intervenir, en outre, la pente $K^*(p)$ de la tangente à l'isotherme de compressibilité.

2° Alors que dans la méthode décrite antérieurement [1], la pente $K(p)$ était déterminée expérimentalement, la pente $K^*(p)$ doit être ici calculée à partir d'une courbe définie par points : ce calcul pose un problème d'analyse numérique qu'on a résolu [2] en lissant les tronçons de l'isotherme de compressibilité (*fig.* 2) au moyen de polynômes, par la méthode des moindres carrés.

3° L'équation différentielle (4) ne contient pas explicitement la fonction n_a; en conséquence, ses courbes intégrales de la forme $n_a = f(p) + \lambda$ se déduisent les unes des autres par des translations λ faites parallèlement à l'axe des ordonnées. Il en résulte que la forme exacte de l'isotherme est obtenue par intégration de (4) à partir de la condition arbitraire $n_a = 0$ à la pression minimale d'expérience; il n'est alors besoin d'aucune détermination de quantité adsorbée pour avoir la forme exacte de l'isotherme.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) B. LESPINASSE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 359.
(2) B. LESPINASSE et ED. BROUSSE, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(3) K. A. KRIEGER, *Industr. Engng. Chem.* (*Anal.*), 16, 1944, p. 398.
(4) S. J. GREGG et K. S. W. SING, *J. Phys. Chem.*, 55, 1951, p. 592.

(*Laboratoire de Génie chimique de l'Institut national des Sciences appliquées de Lyon, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhone.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polarisabilités optiques moyennes de dérivés substitués du cyclohexane et de quelques dérivés cycliques.* Note (*) de MM. **Claude Clément** et **Pierre Foulani**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les réfractions moléculaires d'un certain nombre de dérivés substitués du cyclohexane et de dérivés cyclaniques ont été mesurées à 25°C avec la longueur d'onde 5 460 Å. Les modules de polarisabilité optique moyenne des liaisons atomiques C—C, C—H et C—X (X étant le substituant) ont été calculés à partir des valeurs précédentes.

Dans le cadre d'une étude générale de la conformation de dérivés substitués du cyclohexane par diffusion Rayleigh dépolarisée il est utile de connaître les polarisabilités optiques moyennes des liaisons atomiques présentes dans les dérivés étudiés (1). Pour cela nous avons déterminé la réfraction moléculaire de ces composés suivant la technique habituelle (2). Rappelons que les mesures sont effectuées à 25°C avec la longueur d'onde 5 460 Å. Les polarisabilités optiques moyennes des liaisons C—C et C—H ont été calculées à partir des valeurs expérimentales des réfractions moléculaires du cyclohexane et du bicyclohexyle. On trouve :

— module de réfraction de C—C :

$$1,22 \pm 0,03\ \text{cm}^3, \quad \text{d'où} \quad \bar{\alpha}_C = 0,48_4\ \text{Å}^3;$$

— module de réfraction de C—H :

$$1,71 \pm 0,03\ \text{cm}^3, \quad \text{d'où} \quad \bar{\alpha}_H = 0,67_8\ \text{Å}^3.$$

Dans le tableau I la première colonne contient les résultats expérimentaux. Dans la deuxième colonne figurent les réfractions moléculaires calculées à partir des modules de réfraction des liaisons C—C et C—H. Les valeurs des modules de réfraction des divers substituants ont été précédemment déterminées [(2), (3)]. Comme le montre la troisième colonne, l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est toujours très faible, pour la majorité des composés, de l'ordre de quelques millièmes au maximum, ce qui confirme bien l'additivité des polarisabilités optiques moyennes des liaisons atomiques dans les dérivés cycliques. Nous reviendrons un peu plus loin sur les écarts plus importants.

Par ailleurs, on peut comparer les modules de réfraction des liaisons C—C et C—H de ces composés cycliques aux modules déterminés dans les alcanes normaux et ramifiés (4) (*voir* tableau II).

Les polarisabilités optiques moyennes des liaisons C—H sont identiques aux erreurs d'expérience près. Par contre, la polarisabilité optique moyenne d'une liaison C—C d'un cycle saturé est légèrement différente de la valeur déterminée dans les alcanes normaux. Un effet de « cycle » analogue a également été mis en évidence par mesure des susceptibilités magnétiques,

TABLEAU I.

Réfractions moléculaires des composés étudiés.

Composés.	$R_{M\,exp}$ (cm³).	$R_{M\,calc}$ (cm³).	$\frac{R_{M\,calc}-R_{M\,exp}}{R_{M\,calc}}$ (%)
Cyclohexane	27,86	27,86	0
Bicyclohexyle	53,51	53,51	0
Méthyl cyclohexane	32,50	32,46	—0,1
Diméthyl-1.1 cyclohexane	37,21	37,08	—0,3
Diméthyl-1.2 cyclohexane *trans*	37,30	37,08	—0,4
Diméthyl-1.2 cyclohexane *cis*	37,01	37,08	+0,2
Diméthyl-1.3 cyclohexane *trans*	37,17	37,08	—0,2
Diméthyl-1.3 cyclohexane *cis*	37,50	37,08	—1,1
Diméthyl-1.4 cyclohexane *trans*	37,50	37,08	—0,8
Diméthyl-1.4 cyclohexane *cis*	37,19	37,08	—0,3
Tertiobutyl cyclohexane	46,34	46,52	+0,4
Chloro cyclohexane	32,91	32,70	—0,6
Bromo cyclohexane	35,91	35,58	—0,6
Iodo cyclohexane	41,41	41,33	—0,2
Dichloro-1.2 cyclohexane *trans*	37,60	37,50	—0,3
Dibromo-1.2 cyclohexane *trans*	43,55	43,54	0
Dibromo-1.4 cyclohexane (*) *trans*	43,5 ± 0,2	43,72	+0,4
Cyclohexanol	29,20	29,33	+0,4
Méthyl-1 cyclohexanol-1	33,80	33,95	+0,4
Orthométhyl cyclohexanol (*) *cis*	33,8 ± 0,3	33,95	+0,5
Orthométhyl cyclohexanol *trans*	33,93	33,95	0
Paraméthyl cyclohexanol *cis*	34,03	33,95	—0,2
Paraméthyl cyclohexanol *trans*	34,06	33,95	—0,3
Paratertiobutyl cyclohexanol *cis* (*)	48,8	48,65	—0,2
Paratertiobutyl cyclohexanol *trans* (*)	48,6	48,65	+0,1
Cyclopentane	23,26	23,20	—0,2
Méthylcyclopentane	27,90	27,82	—0,3
Chlorocyclopentane	28,05	28,06	0
Bromocyclopentane	31,09	30,94	—0,5
Cycloheptane	32,36	32,48	+0,4
Cyclooctane	37,00	37,12	+0,3
Cyclododécane (*)	55,7 ± 0,4	55,68	—0,1
Cyclopentanol	24,71	24,69	—0,1
Cycloheptanol	33,80	33,97	+0,5
Cyclooctanol	38,45	38,61	+0,4
Décaline *cis*	44,12	44,20	+0,2
Décaline *trans*	44,30	44,20	—0,2
Hydrindane	39,52	39,56	+0,1

(*) Ces composés ont été étudiés en solution cyclohexanique, tous les autres l'ont été à l'état liquide pur.

il conduit à une dépréciation diamagnétique variable avec le nombre d'atomes de carbone du cycle [5].

On peut expliquer cette modification de la polarisabilité optique de la liaison C—C par un effet de champ interne dû aux interactions entre liaisons atomiques qui sont plus proches dans les dérivés cycliques que dans les dérivés saturés à chaîne droite. Cet effet se traduit par une modi-

TABLEAU II.

Modules de réfraction comparés (cm^3).

Liaison.	Cycles.	Alcanes normaux.
C—C..........	1,22 ± 0,03	1,29 ± 0,02
C—H..........	1,71 ± 0,03	1,69 ± 0,02

fication importante de l'anisotropie optique de la liaison C—C dont l'étude fait l'objet d'un prochain Mémoire ([1]).

Enfin, nous avons vu précédemment que certains composés présentaient un écart plus important à la valeur calculée. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus récemment par Cantacuzène ([6]) lors de l'étude des variations de polarisabilité de liaisons voisines par interaction mutuelle. Selon les calculs effectués par cet auteur, à l'isomère le plus replié doit correspondre la plus forte réfraction moléculaire. C'est effectivement ce que montre le tableau III.

TABLEAU III.

	R_M (cm^3).		$\Delta R_M = R_{M\,trans} - R_{M\,cis}$ (cm^3)	
Composés.	Réf. ([6]).	Cette étude.	Réf. ([6]).	Cette étude.
Diméthyl-1.2 cyclohexane *trans*.....	37,07	37,30	+0,28	+0,29
Diméthyl-1.2 cyclohexane *cis*.......	36,79	37,01		
Diméthyl-1.3 cyclohexane *trans*.....	36,93	37,17	—0,30	—0,33
Diméthyl-1.3 cyclohexane *cis*.......	37,23	37,50		
Diméthyl-1.4 cyclohexane *trans*.....	37,25	37,50	+0,31	+0,31
Diméthyl-1.4 cyclohexane *cis*.......	36,94	37,19		

De plus, nos résultats sont tout à fait comparables à ceux cités par cet auteur (tableau III, colonnes 3 et 4). Les faibles écarts entre les valeurs des réfractions moléculaires viennent de la mesure des indices de réfraction effectuée avec des longueurs d'onde différentes [5 893 Å, référence ([6])].

(*) Séance du 5 août 1968.

([1]) C. CLÉMENT et P. FOULANI, *Bull. Soc. chim. France* (sous presse).
([2]) C. CLÉMENT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1228.
([3]) C. CLÉMENT, Résultats non publiés [concernant —CH_3—$(CH_2)_3$—OH].
([4]) C. CLÉMENT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 863.
([5]) P. PASCAL et A. PACAULT, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 657.
([6]) J. CANTACUZÈNE, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 516-532.

(*Institut de Magnétochimie, « Brivazac », Pessac, Gironde.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Équilibre thermodynamique entre un verre contenant* Na^+ *et* K^+ *et un mélange de nitrates fondus* $NaNO_3KNO_3$. Note (*) de

M. **Jean-Pierre Lacharme**, présentée par M. Georges Champetier.

Un verre mixte à base de soude et de potasse est assimilé à une solution solide de deux verres simples dont on détermine la nature. Les isothermes d'équilibre entre un verre à glace et un mélange de nitrates : $NaNO_3$-KNO_3 sont obtenus en dosant le potassium des couches superficielles du verre par spectrophotométrie de rayons X. La différence entre les énergies libres de formation des verres sodiques et potassiques est de 5,3 kcal/mole à 350°C.

Un verre en présence d'un sel fondu échange les cations alcalins de sa couche superficielle avec ceux du sel; ces derniers atteignent par diffusion les couches profondes du solide. Lorsque deux cations A^+ et B^+ se trouvent dans le verre et dans le mélange de sels, un équilibre chimique s'établit entre les deux phases. Les différences de fractions moléculaires des ions : x, entre le solide et le liquide, traduisent la sélectivité préférentielle du verre pour l'une des espèces. On note $x_{A+l} = [A^+]_l x ([A^+]_l + [B^+]_l)^{-1}$ avec x_{A+l}, $[A^+]_l$, fraction moléculaire et nombre de moles de A^+ dans le mélange de sels, (notations identiques pour B), dans le verre l'indice l est remplacé par v. Nous avons étudié l'équilibre ionique entre un mélange de nitrates KNO_3, $NaNO_3$ et un verre commercial (composition du verre à glace) dont on remplace une partie des ions Na^+ par des ions K^+. Cinq verres furent réalisés ($x_{Na+v} = 0$, 0,25, 0,5, 0,75 et 1). Des échantillons cylindriques aux faces polies (épaisseur : 4 mm; diamètre : 31 mm), issus de ces verres sont plongés pendant 70 h dans des mélanges de nitrates de compositions différentes maintenues à 350, 425 et 500°C à ± 3°C. Nous supposons que les échanges ne modifient, en aucun point du liquide et pendant toute la durée de l'expérience, la composition initiale du bain. Cette hypothèse est justifiée par la faible quantité de sel intervenant dans l'échange et par les valeurs des coefficients de diffusion ($\mathcal{D}$) des cations beaucoup plus grandes dans le liquide que dans le verre : $\mathcal{D}^+_{Na_l} \simeq 10^5 \mathcal{D}_{Na+v}$. Le gradient de concentration dans le mélange de sels est négligeable (1). Dès l'immersion, la composition superficielle du verre est imposée par la composition du bain et par les propriétés sélectives du verre. Si, dans la phase solide cette concentration superficielle en potassium est supérieure à la teneur en potassium du verre (mélange de sels trop riche en K^+), le verre s'enrichit par échange et interdiffusion en potassium provenant du bain. Si le bain est trop riche en Na^+, le verre s'appauvrit en K^+. Entre ces deux cas, il existe pour cette composition de verre, une composition

du bain correspondant à l'équilibre. On détermine celle-ci en fonction de la température pour les trois verres intermédiaires, puis on trace les isothermes d'équilibre.

Le dosage en potassium dans le verre est obtenu en exposant la surface de l'échantillon, après traitement, à un rayonnement primaire mono-

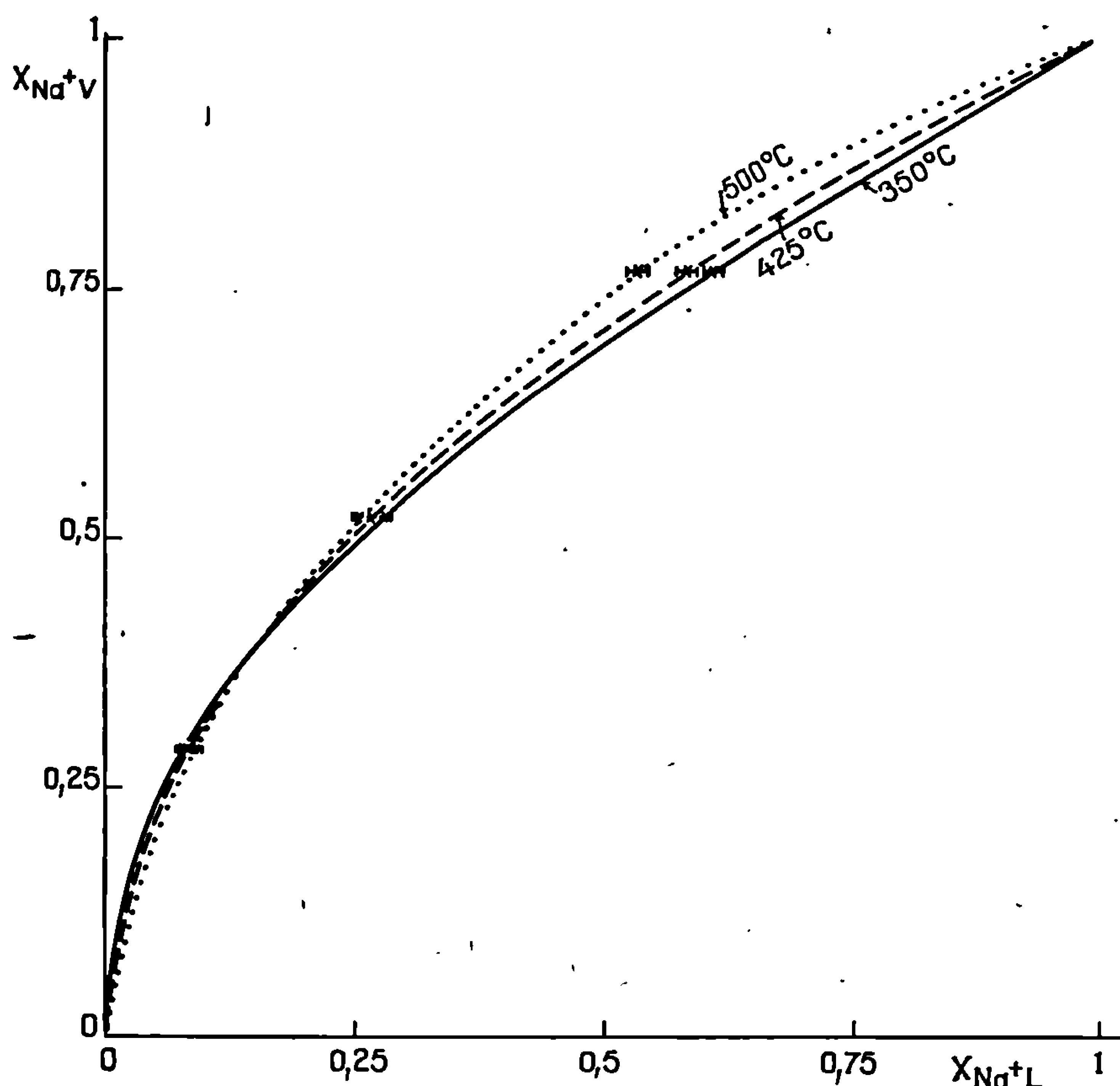


Fig. 1.

chromatique (rayons X, Cr K_α); on mesure l'intensité de fluorescence émise dans la raie K_α du potassium, proportionnelle à la concentration en potassium. La zone de diffusion, pour ce temps de traitement, est toujours supérieure à l'épaisseur explorée [de l'ordre de 23 μ ([2])]. On trace la courbe de l'intensité de raie pour plusieurs échantillons de même composition, traités pendant des temps égaux, en fonction de la composition du bain. L'intersection de cette courbe avec la droite correspondant à l'intensité de raie d'un échantillon non traité nous donne la composition du bain d'équilibre à cette température et pour cette composition de verre. On effectue 18 comptages par échantillon, sur les deux faces, en faisant tourner l'échantillon autour de son axe, pour diminuer les erreurs dues à l'inhomogénéité du verre. Un échantillon, fixé dans l'appareil, riche en

potassium (100 % de potassium) est utilisé comme référence et recompté à chaque nouvelle mesure. Le dépouillement de ces données présente, pour chaque échantillon, une faible dispersion, toujours située dans les limites de l'erreur statistique du comptage; la précision sur les compositions des bains d'équilibre est de 1 %.

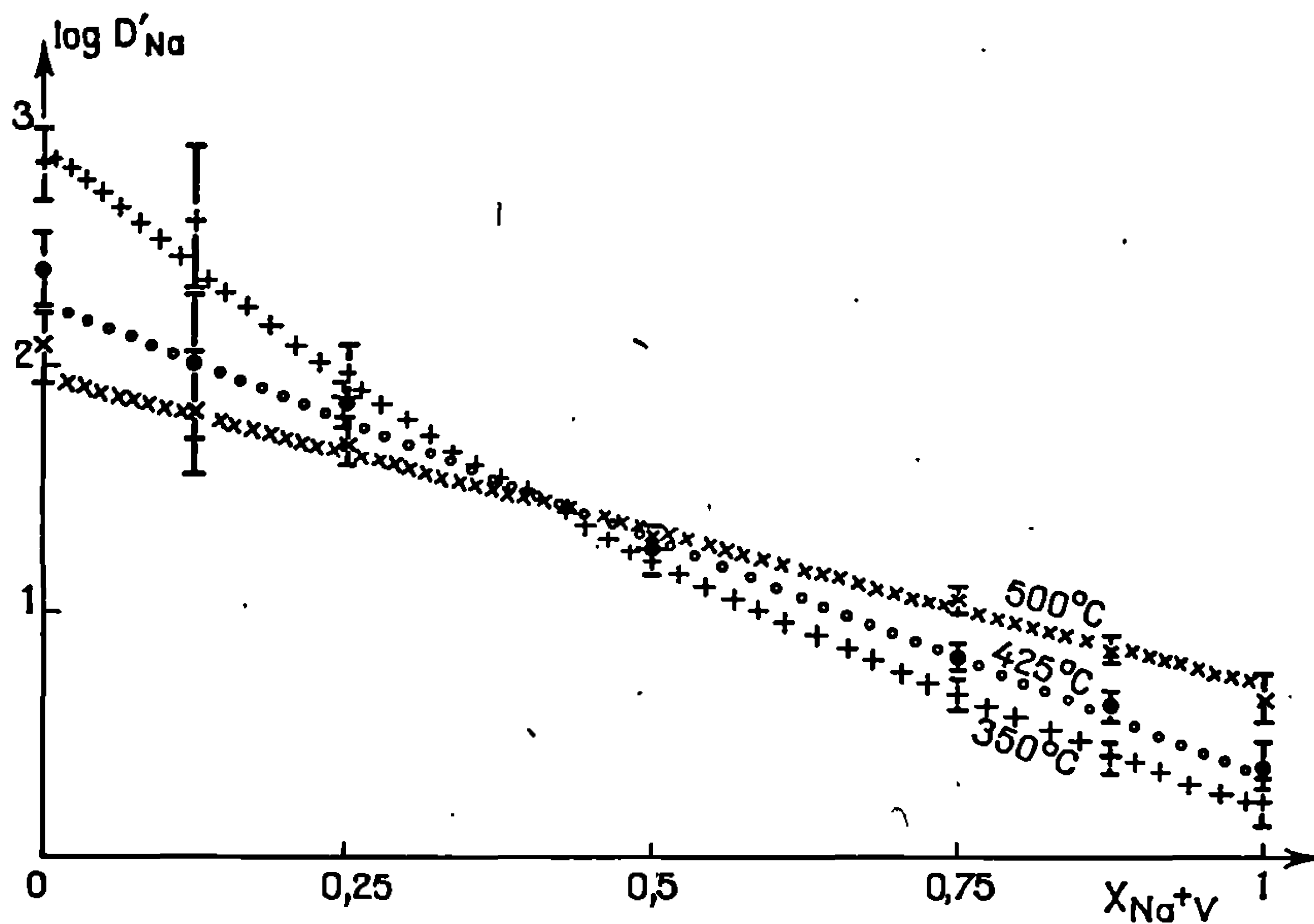
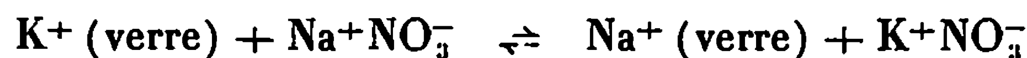


Fig. 2.

Les trois isothermes sont représentés sur la figure 1. La sélectivité du verre pour le sodium est toujours plus grande que pour le potassium. On définit le coefficient de sélectivité pour le sodium :

$$D_{Na^+} = \frac{x_{Na+v}}{x_{K+v}} \left(\frac{x_{Na+l}}{x_{K+l}} \right)^{-1}.$$

Un verre mixte (Na, K) peut être assimilé à une solution solide de deux verres l'un à base de soude, l'autre à base de potasse. Pour cela, on écrit la réaction de double décomposition suivante :



$$K^+ \text{(verre)} + Na^+NO_3^- \rightleftharpoons Na^+ \text{(verre)} + K^+NO_3^-$$

et l'on utilise un calcul développé dans les références [5] et [4]. On a

$$(1) \qquad k = \frac{a_{Na+v}}{a_{K+v}} \frac{a_{K+l}}{a_{Na+l}} = D_{Na} \frac{\gamma_{Na+v}}{\gamma_{K+v}} \frac{\gamma_{K+l}}{\gamma_{Na+l}} \neq D'_{Na} \frac{\gamma_{Na+v}}{\gamma_{K+v}},$$

$$\Delta G'_0 = (\Delta G_0^f \text{(verre Na)} - \Delta G_0^f \text{(verre K)}) - (\Delta G_0^f NaNO_3 - \Delta G_0^f KN_3),$$

$$\Delta G'_0 = -RT \operatorname{Log} k = -RT \int_0^1 \operatorname{Log} D'_{Na} \, dx_{Na+v},$$

$\Delta G'_0$ est le changement d'énergie libre, k la constante d'équilibre de la réaction, a les activités, γ les coefficients d'activité.

Les valeurs de D_{Na}' en fonction de $x_{Na+\nu}$ sont tirées des isothermes d'équilibre (*fig.* 1), celles de γ_{K+l} et γ_{Na+l} sont calculées ([3]). On trace Log D'_{Na} en fonction de $x_{Na+\nu}$. L'allure de cette courbe nous indique les propriétés de la solution solide mentionnées plus haut ([5]). Si c'est une droite, elle est dite idéale (pente nulle) ou régulière. On voit que l'on est en présence d'une solution solide vraisemblablement régulière à 425 et 500°C.

L'intégrale définie de Log D'_{Na} nous donne $\Delta G'_0 = -1,60$ ($\pm$ 0,02) kcal/mole à 350°C, — 1,77 ($\pm$ 0,02) kcal/mole à 425°C et — 2,02 ($\pm$ 0,02) kcal/mole à 500°C. La valeur du second terme de droite de l'équation (1) est égale à 6,9 kcal/mole à 350°C. On trouve

$$\Delta G_0^f \text{ (verre Na)} - \Delta G_0^f \text{ (verre K)} = 5,3 \text{ Kcal/mole à } 350°\text{C},$$

valeur voisine de celle obtenue directement à partir des énergies libres de formation des silicates de sodium et de potassium ([6]), soit 7,5 kcal/mole.

Les propriétés de la solution solide de ces verres n'ont pas été déterminées antérieurement et nous n'avons pu confronter nos résultats avec ceux d'autres travaux. Les deux droites de la figure 2 sont caractéristiques des solutions dites régulières.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

([1]) Jost, *Diffusion in solide, liquids, gases*, p. 71-73.
([2]) J. Tochon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 255.
([3]) J. Lumsden, *Thermodynamics of molten sait mixtures*, p. 109-116.
([4]) W. J. Argersinger et A. W. Davidson, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 92.
([5]) J. L. Barton, *Verres et réfractaires* (à paraître).
([6]) F. D. Richardson, J. H. E. Jeffes et G. Withers, *J. Iron and Steels Inst.*, novembre 1950, p. 213.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres de vibrations et analyse en coordonnées normales du tétrathiophosphate de sodium.* Note (*) de MM. **Maurice J. F. Leroy, Gérard Kaufmann, Achim Muller** et **Herbert W. Roesky**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont enregistré et interprété les spectres infrarouge et Raman du tétrathiophosphate de sodium. L'attribution des diverses vibrations a été contrôlée par une analyse en coordonnées normales. Les diverses constantes de forces de l'ion PS_4^{3-} ont été calculées et discutées dans l'hypothèse de deux champs de forces.

Introduction. — Dans une série d'articles ([1]), nous avons étudié la perturbation de la structure des ions MeS_4^{2-} (Me = Mo, W) lorsque les atomes de soufre sont remplacés successivement par des atomes d'oxygène. Dans le but d'effectuer un travail analogue sur les composés du phosphore, nous avons été amenés à interpréter les spectres infrarouge et Raman du tétrathiophosphate de sodium Na_3PS_4.

Partie expérimentale. — Le tétrathiophosphate de sodium a été préparé par fusion de $Na_2S, 9H_2O$ avec P_2S_5. Après recristallisation, le produit obtenu est déshydraté sous vide ([2]).

Le spectre infrarouge a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman » I. R. 11 en utilisant la technique de l'émulsion dans le nujol placée entre deux plaques de polyéthylène. Le spectre Raman (*voir* figure) a été réalisé avec un spectromètre « Coderg »; la raie excitatrice (6 328 Å) était fournie par un laser hélium-néon de 100 mW de puissance.

Spectres infrarouge et Raman de Na_3PS_4.

ν (cm⁻¹) I. R.	Intensité.	ν (cm⁻¹) Raman.	Intensité.	Indexation.	
540	tF	560	m	ν_a(P-S)	F_2
420	f, épaulem.	413	tF	ν_s(P-S)	A_1
280	m	277	F	δ_a(S-P-S)	F_2
210	tF	218	m	δ_s(S-P-S)	E

Abréviations : tF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; *s*, symétrique; *a*, asymétrique.

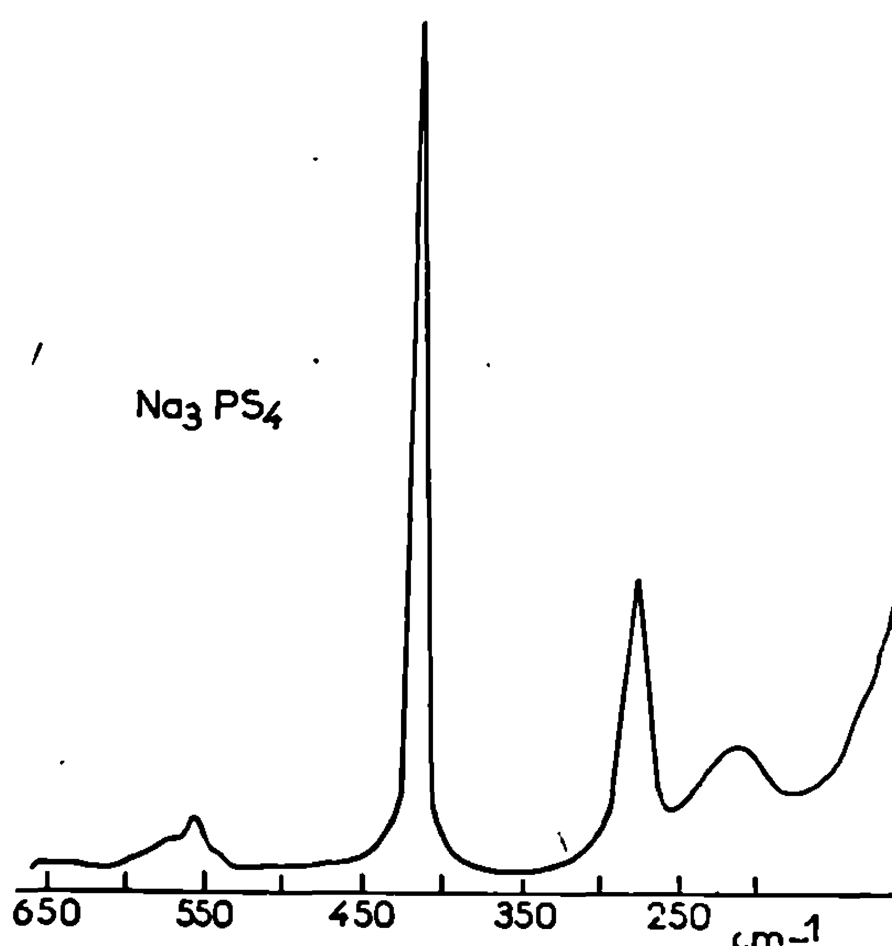
Discussion. — L'ion PS_4^{3-} est caractérisé par neuf vibrations fondamentales qui, d'après la théorie des groupes, se répartissent dans le cas d'une symétrie T_d suivant les représentations irréductibles :

$$\Gamma = A_1 + E + 2F_2.$$

Toutes ces vibrations sont actives en Raman et seules les vibrations F_2 sont actives en infrarouge.

Les bandes observées vers 540 et 420 cm⁻¹ doivent être attribuées aux vibrations de valence de la liaison P-S. La bande à 420 cm⁻¹ très faible

en infrarouge, correspond à une raie très intense dans le spectre Raman (413 cm^{-1}); nous l'avons attribuée à la vibration de valence symétrique P-S (ν_1). Pour des raisons analogues, la bande à 540 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence asymétrique (ν_3), la bande à 280 cm^{-1} à la vibration asymétrique de déformation d'angle S-P-S (ν_4) et celle à 210 cm^{-1}, à la vibration symétrique de déformation du même angle (ν_2).



Le fait que ν_1 et ν_2 apparaissent dans le spectre infrarouge peut s'expliquer de deux façons :

— soit que sous l'action du champ cristallin les règles de sélection sont perturbées;

— soit que le tétraèdre PS_4^{3-} est plus ou moins déformé. En fait, c'est la deuxième hypothèse qui est la plus vraisemblable. En effet, l'étude de la structure du tétrathiophosphate de potassium par diffraction de rayons X a révélé également une déformation du tétraèdre PS_4^{3-} (3).

Pour confirmer l'attribution des bandes et des raies observées, nous avons développé une analyse en coordonnées normales en utilisant la méthode des matrices G et F de Wilson (4). L'équation séculaire du mouvement de l'ion

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad \text{avec} \quad = 4\pi^2\bar{\nu}^2 c^2.$$

a été résolue d'abord dans le cas d'un champ de force de valence, puis dans celui d'un champ de force général, en utilisant une méthode de calcul itératif.

Seule cette dernière hypothèse a conduit à un spectre calculé en bon accord avec le spectre expérimental. Les constantes de force dérivées

d'un tel champ de potentiel et exprimées en millidynes par angström sont les suivantes :

$$f_r = 2{,}64; \quad f_{rr} = 0{,}34; \quad f_\alpha - f_{\alpha\alpha} = 0{,}28;$$
$$f_\alpha - f'_{\alpha\alpha} = 0{,}37; \quad f_{r\alpha} - f'_{r\alpha} = 0{,}16.$$

D'autre part, le calcul de la distribution de l'énergie potentielle met en évidence un couplage relativement fort entre la vibration de valence asymétrique P-S et la vibration de déformation asymétrique de l'angle S-P-S.

CONCLUSION. — Les spectres infrarouge et Raman du tétrathiophosphate de sodium s'interprètent bien dans l'hypothèse d'une symétrie T_d pour l'ion PS_4^{3-}. Un champ de forces général est nécessaire pour rendre compte de l'énergie potentielle de cet ion.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) M. J. F. LEROY, G. KAUFMANN et R. ROHMER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3090; 1967, p. 3640.
(2) E. GLATZEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 44, 1905, p. 65.
(3) H. SCHÄFER, G. SCHÄFER et A. WEISS, *Z. Naturforschg.*, 206, 1965, p. 811.
(4) E. BRIGHT WILSON Jr, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 1047; 9, 1941, p. 76.

(M.-J.-F. L. et G. K. : *Institut de Chimie,*
1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin;
A. M. et H. W. R. : *Anorganich-chemisches Institut der Universität,*
Göttingen, République Fédérale Allemande.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention de thiovanadites métalliques.*

Note (*) de MM. **Youssef Saikali** et **Jacques M. Pâris**, transmise par M. Georges Champetier.

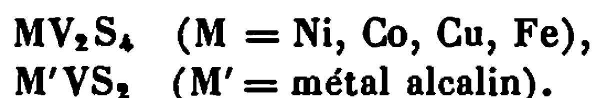
Les thiovanadites répondant aux formules générales suivantes :



$$M'VS_2 \quad (M' = Li \text{ ou } Na) \quad \text{et} \quad MV_2S_4 \quad (M = Cu, Co, Ni)$$

ont été préparés à 500°C environ par décomposition en présence d'hydrogène sulfuré de vanadates ou oxalates complexes.

Les thiovanadites sont des sulfures mixtes à base de vanadium qui peuvent être représentés par les formules générales suivantes :



$$MV_2S_4 \quad (M = Ni, Co, Cu, Fe),$$
$$M'VS_2 \quad (M' = \text{métal alcalin}).$$

Mise à part la combinaison du cuivre cristallisant dans le système cubique du type spinelle, ces sulfures mixtes présentent un réseau monoclinique dérivant de celui de V_3S_4 [(1), (2)]. Quant à la structure du seul thiovanadite alcalin connu, $NaVS_2$, elle est hexagonale, analogue à celle de $NaHF_2$ (3).

La méthode générale de préparation des thiovanadites consiste à faire réagir du soufre, du vanadium et un autre métal, mélangés en proportions convenables [(1), (2)]. Pour aboutir à une réaction complète, il importe d'effectuer des chauffages prolongés au voisinage de 1000°C de la masse réactionnelle placée dans un tube de silice. Toutefois, les thiovanadites alcalins ne peuvent être obtenus de cette façon parce que la silice se trouve réduite par le métal alcalin. Rüdorff (3) prépare alors son thiovanadite $NaVS_2$ par combinaison des deux sulfures Na_2S et V_2S_3.

Tudo (4) a obtenu récemment des sulfures simples de vanadium par pyrolyse du sulfate de vanadyle dans un courant de sulfure d'hydrogène; mais cette méthode n'a jamais été étendue à l'obtention des sulfures mixtes. Mentionnons toutefois que le métadithiovanadate, $NaVOS_2$, se forme à 500°C par décomposition du métavanadate de sodium en présence d'hydrogène sulfuré pur (5).

Des travaux récents de notre Laboratoire (6) ayant déjà montré tout le profit que l'on pouvait tirer de la sulfuration de combinaisons convenablement choisies pour préparer des thiochromites à des températures ne dépassant pas 500°C, il était intéressant d'appliquer un tel procédé à l'obtention de thiovanadites. Les résultats de nos expériences font l'objet de la présente Note.

Parmi les composés, organiques ou minéraux, du vanadium susceptibles d'engendrer lors de la sulfuration des thiovanadites, nous avons préparé;

— d'une part, des vanadates complexes $M(Py)_n(VO_3)_2$, M = Cu, Ni, Co, Mn, Zn et Cd; Py = pyridine; $n = 1$, 2, 3 ou 4;

— d'autre part, des oxalates complexes de formule générale $M'NH_4[VO(C_2O_4)_2]$, $2H_2O$; M' = Na, Li.

A cette occasion nous avons précisé les conditions de formation de ces vanadates complexes et modifié sensiblement le protocole opératoire préconisé par Spacu [7] de manière à obtenir une combinaison renfermant dans sa composition des proportions de vanadium et de métal bivalent identiques à celles du thiovanadite.

Par chauffage à l'air, toutes ces combinaisons se décomposent au voisinage de 400°C en métavanadates $M(VO_3)_2$ ou $M'VO_3$. Par contre, c'est à un mélange de métal bivalent M et de sesquioxyde V_2O_3 que l'on aboutit en traitant par l'hydrogène à 600°C la plupart des vanadates complexes, $M(Py)_n(VO_3)_2$ (avec M = Fe, Co, Ni, Zn). Traités dans les mêmes conditions les oxalates, $M'NH_4[VO(C_2O_4)_2]$, conduisent dès 500°C à des vanadites, $M'VO_2$, constitués par des particules de taille submicromique.

L'ensemble de nos produits de départ a été soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré, le cas échéant mélangé à de l'hydrogène jusqu'à des températures pouvant atteindre 1000°C.

Comme le prouvent nos analyses chimiques, la sulfuration devient totale au voisinage de 400°C. La composition des différents résidus de traitement des vanadates complexes, $M(Py)_n(VO_3)_2$, correspond sensiblement à la formule MV_2S_4. L'examen radiocristallographique nous a montré que nous avions affaire à des mélanges de sulfures MS et V_2S_3 dans le cas du zinc, du cadmium et du mercure. Par contre, c'est bien à une phase unique que l'on parvient en sulfurant de manière identique les combinaisons du nickel, cobalt et cuivre; il s'agit alors d'un solide encore mal organisé dont on peut augmenter la taille du grain par chauffage à plus haute température. Les thiovanadites MV_2S_4 ainsi obtenus s'identifient parfaitement avec les sulfures mixtes décrits antérieurement.

TABLEAU I.

Composés de départ.	Analyse chimique. % Métal calculé.	trouvé.	% Vanadium calculé.	trouvé.	% Soufre calculé.	trouvé.	Phase obtenue.
$Ni(Py)_4(VO_3)_2$	20,30	20,2	35,27	35,0	44,44	44,6	NiV_2S_4
$Co(Py)_3(VO_3)_2$	20,39	20,2	35,25	34,9	44,36	44,7	CoV_2S_4
$Cu(Py)_3(VO_3)_2$	21,64	21,5	34,69	34,5	43,67	43,3	CuV_2S_4
$NaNH_4[VO(C_2O_4)_2]$, $2H_2O$	16,65	16,5	36,90	36,5	46,45	45,4	$NaVS_2$
$LiNH_4[VO(C_2O_4)]_2$, $2H_2O$	5,69	6,0	41,75	41,8	52,56	52,1	$LiVS_2$

Pour aboutir aux thiovanadites alcalins, il importe tout d'abord de traiter les oxalates complexes correspondants par de l'hydrogène vers 500°C. Les vanadites $LiVO_2$ ou $NaVO_2$ encore mal organisés et par conséquent très réactifs obtenus dans ces conditions sont chauffés ensuite dans un courant de sulfure d'hydrogène. Le vanadite de lithium résistant à l'action de la température, peut être sulfuré à partir de 500°C jusqu'à 800°C. Par contre, le vanadite $NaVO_2$ doit être traité vers 500°C pour éviter sa décomposition.

Les résidus ainsi obtenus répondent à la composition $M'VS_2$ (M' = Na, Li) comme le prouvent nos analyses chimiques.

Nos résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau I.

En définitive, la sulfuration de combinaisons appropriées nous a permis de préparer toute une série de thiovanadites à des températures ne dépassant pas 500°C. Du fait des températures relativement basses auxquelles nous opérions, nous avons pu obtenir de telles phases dans un état de grande finesse cristalline jamais atteint par les procédés habituels. Enfin il importe de noter que le thiovanadite de lithium cristallisant dans un réseau cubique ($a = 5,92$ Å) n'avait pas été décrit jusqu'à présent.

(*) Séance du 5 août 1968.

(1) M. Chevreton et A. Sapet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 928.
(2) R. J. Bouchard et A. Wold, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, p. 591.
(3) W. Rüdorff, *Chimia*, 19, (9), 1965, p. 489.
(4) J. Tudo, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1964.
(5) G. Tridot et A. Buisine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1158.
(6) E. Vallet et J. Pâris, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 772.
(7) P. G. Spacu, *Bull. Sect. Se. Acad. Roumanie*, 22, 1939, p. 42 ou *C. A.*, 34, 1940, p. 5774.

(Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline de* $BaFeF_5$. Note (*) de MM. **Régnault Von der Mühll**, **Jean Galy** et **Sten Andersson** ([1]), présentée par M. Henri Moureu.

$BaFeF_5$ cristallise dans le système quadratique avec les paramètres $a = 14{,}92$ Å et $c = 7{,}61$ Å. Sa structure de caractère entièrement original est caractérisée par l'existence de deux types différents de chaînes constituées d'octaèdres FeF_6^{3-} parallèles à l'axe Oz; isolées l'une de l'autre elles possèdent chacune la composition $(FeF_5)_n^{2n-}$. Le baryum entoure la plus simple d'entre elles, cet ensemble s'insérant lui-même entre les chaînes voisines.

Lors de l'étude des systèmes MF_2-FeF_2-FeF_3, dans lesquels M était un élément alcalino-terreux, J. Ravez, R. de Pape et P. Hagenmuller ont mis en évidence un grand nombre de composés inédits, parmi lesquels une phase $BaFeF_5$ de symétrie quadratique semble jouer un rôle de pivot. Celle-ci donne en effet des solutions solides sans lacune de miscibilité avec un autre fluoferrite $Sr_3(FeF_6)_2$ et avec la phase $Sr_2Fe_2F_9$ dans laquelle le fer se trouve simultanément aux degrés d'oxydation II et III; un large domaine d'existence a également été mis en évidence avec $SrFeF_5$ de symétrie monoclinique.

Bien que les fluoferrites $Sr_3(FeF_6)_2$ et $Ba_3(FeF_6)_2$ soient isostructuraux, aucune solution solide comparable n'a pu être retrouvée entre $Ba_3(FeF_6)_2$ et $BaFeF_5$ malgré leur isotypie; le passage d'une structure à l'autre est caractérisé par la substitution dans la maille élémentaire de 2 atomes de baryum à 4 atomes de fer et 8 de fluor.

Le passage de $Sr_2Fe_2F_9$ à $BaFeF_5$ correspond à une insertion de fluor qui accompagne le remplacement du strontium par le baryum et l'oxydation du fer divalent au stade trivalent, la solution solide se formulant : $Ba_{2x}Sr_{2(1-x)}Fe^{II}_{1-x}Fe^{III}_{1+x}F_{9+x}$ [([2]), ([3])]. $BaFeF_5$ possède également la même structure que $SrAlF_5$ étudiée par ailleurs au laboratoire. C'est dire l'importance que revêtait la détermination de la structure de $BaFeF_5$.

Un monocristal a été obtenu par fusion à 800°C d'une poudre de composition $BaFeF_5$ suivie d'un refroidissement lent. Nous avons isolé une fine aiguille cristalline de dimensions $0{,}02 \times 0{,}02 \times 0{,}08$ mm.

L'étude structurale a été réalisée par diffraction X à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement K_α du cuivre). Les données cristallographiques relatives à $BaFeF_5$ sont les suivantes :

Symétrie quadratique. Paramètres : $a = 14{,}92 \pm 0{,}03$ Å, $c = 7{,}61 \pm 0{,}02$ Å. Règle d'extinction : hkl, $h + k + l = 2n$. Groupes spatiaux possibles ([4]) : $I\,4$, $I\,\bar{4}$ et $I\,4/m$. Densité mesurée : $d = 4{,}49 \pm 0{,}05$: densité calculée : $d_x = 4{,}52$; Z = 16 motifs.

Les intensités ont été corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation. Les facteurs de diffusion atomique du fluor, du baryum et du fer sont ceux

des Tables internationales, les facteurs relatifs aux deux derniers atomes étant corrigés de leur coefficient de dispersion anomale ([5]).

La structure a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson et affinée sur « I. B. M. 1130 » en collaboration avec M. Saux.

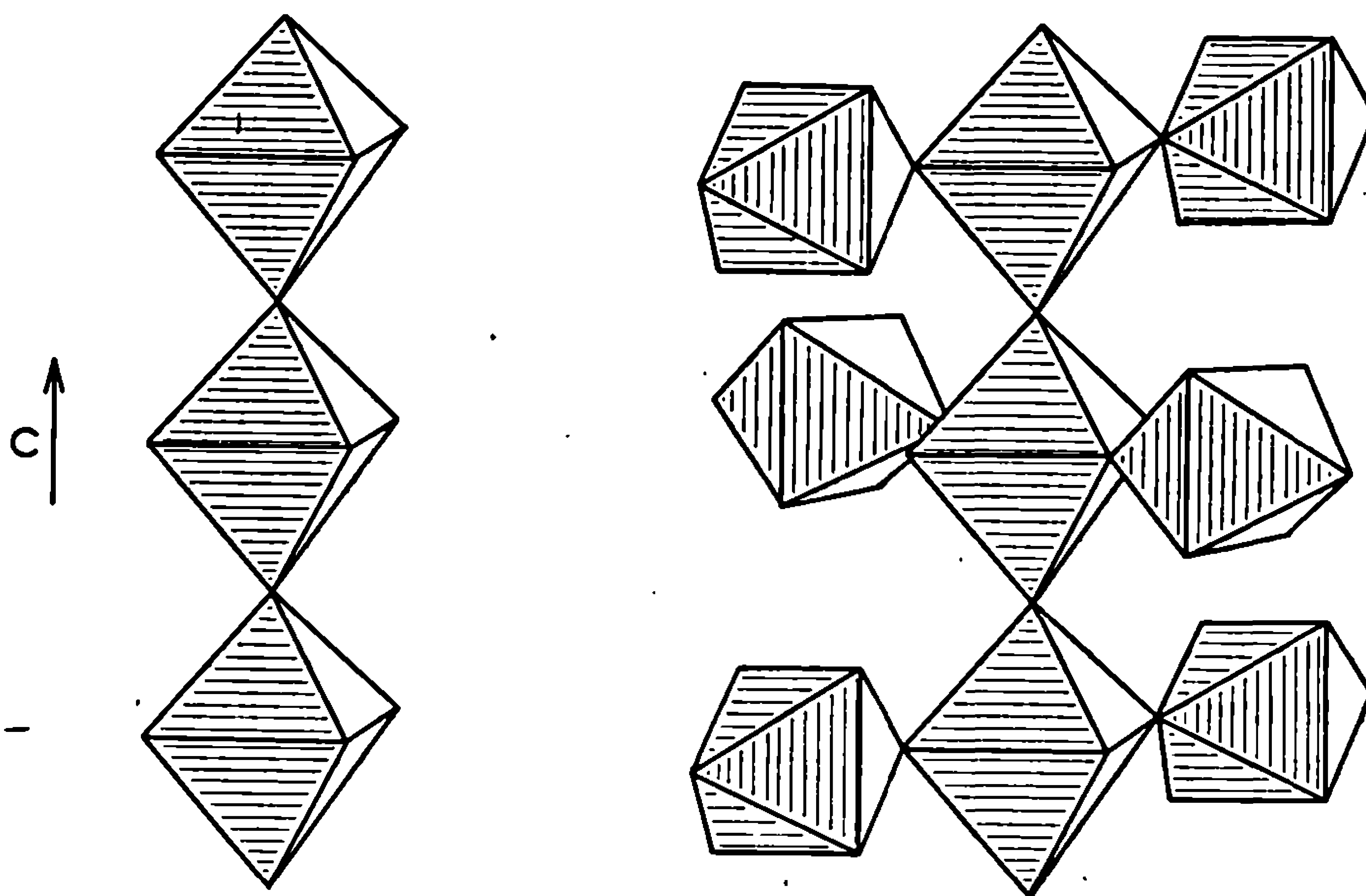


Fig. 1.

Le groupe spatial retenu est I 4.

Le facteur de reliabilité pour les 292 réflexions *hkl* observées est extrêmement satisfaisant : R = 0,09.

Le réseau de $BaFeF_5$ comporte deux types de chaînes différents, l'une et l'autre sont formées d'octaèdres $(FeF_6)^{3-}$ associés par leurs sommets, elles sont parallèles à l'axe O*z* et correspondent toutes deux à une formulation $(FeF_5)_n^{2n-}$. La première est une file simple, dans la seconde deux octaèdres supplémentaires, dont les cinq autres sommets sont libres, sont associés à chaque octaèdre constituant la file (*fig.* 1).

La figure 2, qui représente la projection de la structure selon l'axe O*z*, montre les dispositions relatives de ces files. Les atomes de fer occupent les positions 0, 0, $\sim$ 1/4 et 0, 0, $\sim$ 3/4 dans la première, 1/2, 0, 0 et 1/2, 0, 1/2 dans la seconde. Les atomes de baryum entourent la chaîne simple d'octaèdres, l'ensemble ainsi formé s'insérant lui-même dans la cavité ménagée par les autres chaînes.

Au cours de cette détermination structurale nous avons observé sur les diagrammes de Bragg effectués selon l'axe O*z* et correspondant à des temps de pose très prolongés des strates intermédiaires extrêmement faibles correspondant à un doublement du paramètre *c*.

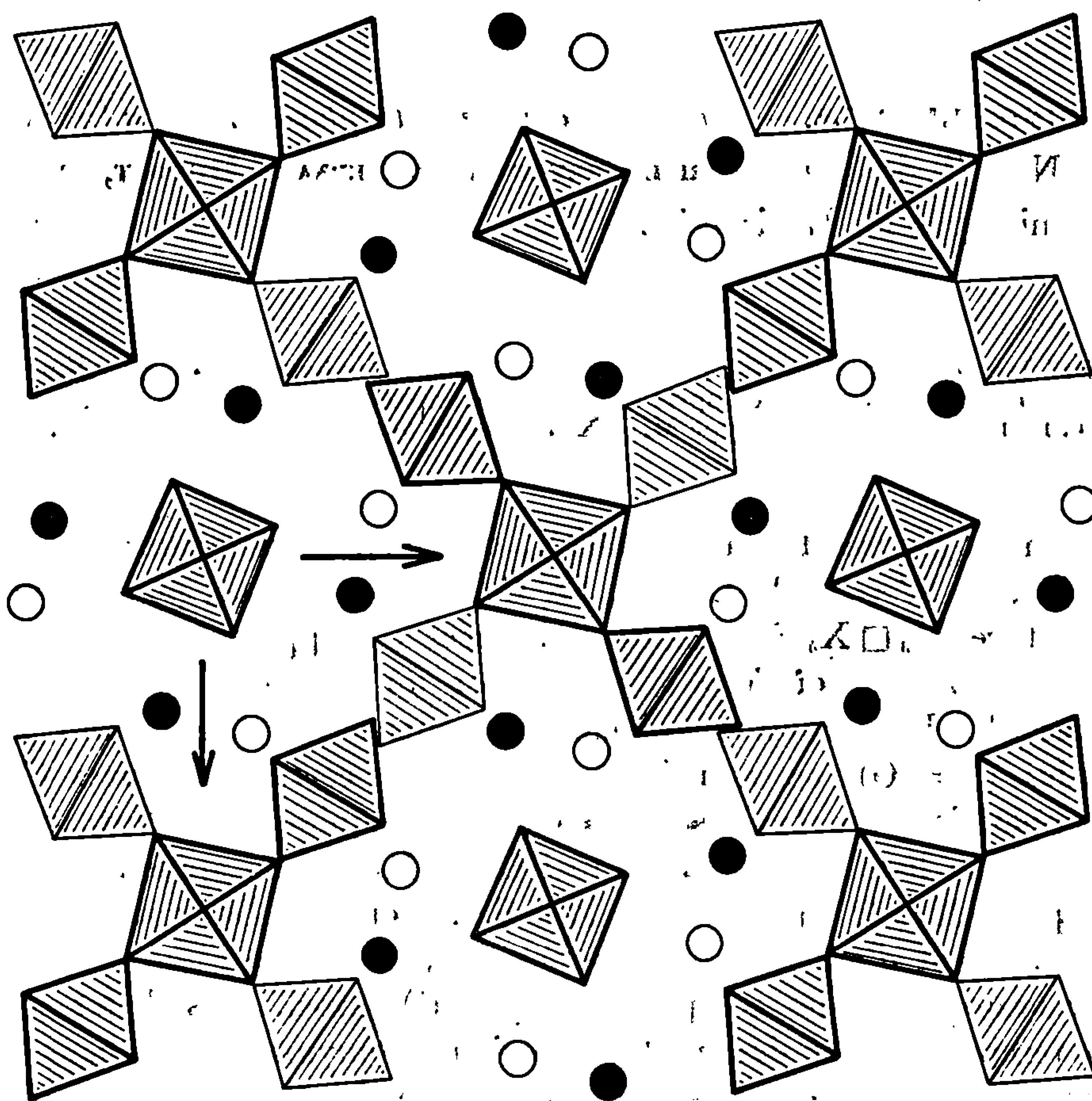


Fig. 2.

Celles-ci impliquent l'existence d'une super-maille, due vraisemblablement à de légères distorsions à l'intérieur du réseau.

Ce travail fera prochainement l'objet d'une publication détaillée dans une revue spécialisée.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

([1]) Adresse permanente : Institut de Recherches de la Défense nationale, Département 4, 80, Stockholm, Suède.

([2]) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1967, p. 1326.

([3]) J. Ravez, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Ball. Soc. chim. Fr.*, 11, 1967, p. 4375.

([4]) La mesure des intensités a montré que F $(hkl) \neq F^*(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Cette remarque entraînait l'élimination des groupes spatiaux I $4/mmm$, I $\bar{4}2m$, I $\bar{4}m2$, I $4mm$ et I 422 qui répondaient également à la règle d'extinction.

([5]) *International Tables for X-Ray Crystallography*, III, Birmingham Kynoch Press, 1962.

(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale de la phase* CuSe, $u\,Cr_2Se_3$. Note (*) de MM. **Maurice Chevreton** et **Bernard Dumont**, transmise par M. Louis Néel.

Par trempe à partir de 900-1100°C, on isole une phase CuSe, $u\,Cr_2Se_3$ dont le domaine homogène est compris sensiblement entre $u = 2{,}2$ et $u = 10$. La structure, monoclinique, est du type $M_3\square X_4$ à lacunes ordonnées, dérivée de B 8.

Les chalcogénures ternaires MM'_2X_4 des métaux de transition (X = S, Se ou Te; M, M' = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) présentent, pour la plupart, la structure $M_3\square X_4$ à lacunes ordonnées ([1]) apparentée au type B8. Dans les seuls cas où $M \neq M'$, il en est ainsi pour plus de 40 phases connues ([2]). La structure spinelle, rencontrée chez un grand nombre d'oxydes (X = O), se manifeste aussi pour certains sulfures (X = S). Son apparition est favorisée également lorsqu'on introduit un métal étranger à la liste précédente. Ainsi $CuCr_2X_4$ est un spinelle non seulement pour X = O mais encore X = S, Se ou Te. De nombreux paramètres doivent d'ailleurs conditionner l'apparition de l'une ou l'autre de ces structures chez les composés MM'_2X_4 ([3]). Ainsi, sous l'effet conjugué de la température et des hautes pressions, Rooymans et Albers [([4]), ([5])] ont observé le passage de la structure spinelle à la structure $M_3\square X_4$ dérivée de B8 sur $FeCr_2S_4$, $CoCr_2S_4$, $CuCr_2Se_4$ et $CuCr_2Te_4$. La même transformation a été réalisée sur $MnCr_2S_4$ ([6]). Elle correspond à une augmentation sensible de la masse volumique ([5]).

Un autre problème est celui des domaines homogènes. Les travaux de notre équipe avaient établi [([2]), ([7])] que pour les phases ternaires MM'_2X_4 à structure dérivée de B8 ce domaine homogène dépend d'un seul paramètre u et que la formule des différents composés d'une même phase peut s'écrire MX, $u\,M'_2X_3$. Il arrive d'ailleurs que le composé type ($u = 1$) ne puisse être obtenu. Il en est ainsi dans les deux cas particuliers des phases CoSe, $u\,Cr_2Se_3$ et NiSe, $u\,Cr_2Se_3$ ([8]) pour lesquelles, par contre, on a pu isoler les composés correspondant à $u = 2$, 3 ou 4 ([7]).

La question se posait alors de l'influence possible du paramètre u sur l'apparition de tel ou tel type de structure dans un chalcogénure ternaire. Dans cette perspective, nous avons entrepris l'étude des composés CuSe, $u\,Cr_2Se_3$ pour différentes valeurs de u, à température donnée et dans les conditions ordinaires de pression compatibles avec le mode de préparation.

Conditions expérimentales. — Les produits sont préparés, selon une méthode habituelle, à partir des éléments très purs, en poudre, chauffés pendant 2 à 4 jours, vers 1000-1100°C, dans des ampoules de silice scellées.

On prépare d'abord CuSe et Cr_2Se_3 que l'on mélange ensuite en proportions convenables. Les études par diffraction X utilisent une chambre de Guinier et les radiations CuK_α ou CoK_{α_1}. Les produits préparés correspondent principalement à $u = 1$; 1,5; 2; 2,2; 2,5; 2,8; 3; 6; 8; 12.

RÉSULTATS. — Les résultats obtenus sont différents selon que les traitements thermiques se terminent par un refroidissement lent ou par une trempe. Avec des produits refroidis lentement on n'obtient un composé pur que pour $u = 1$: il s'agit de la structure spinelle attendue; pour $u > 1$ on recueille toujours un mélange de deux phases : la phase spinelle $CuCr_2Se_4$ et une phase monoclinique du type $M_3 \square X_4$.

Lorsque les traitements thermiques se terminent par un refroidissement brutal à partir de températures comprises entre 950 et 1100°C, on identifie les produits suivants :

$u = 1$	spinelle + traces de phase $M_3 \square X_4$;
$u = 1,5; 2$	spinelle + phase $M_3 \square X_4$;
$2,2 \leq u \leq 8$	phase $M_3 \square X_4$ pure;
$u = 12$	phase $M_3 \square X_4$ + Cr_2Se_3 trigonal (9).

Ainsi, on isole une phase CuSe, $u Cr_2Se_3$ à structure $M_3 \square X_4$ dérivée de B8, présentant un domaine homogène étendu. La limite inférieure de u est très proche de $u = 2,2$; la limite supérieure, voisine de $u = 10$, est difficile à établir avec précision car au-delà de cette limite ($u = 12$, par exemple) toutes les raies intenses de la phase parasite Cr_2Se_3 sont superposées à des raies de la phase ternaire monoclinique.

Le tableau I identifie les premières raies observées sur un diagramme de CuSe, $3 Cr_2Se_3$ refroidi brutalement à partir de 950°C, après deux traitements thermiques (2 et 4 jours) à 1000-1100°C, séparés par un broyage. Les indices h, k, l (maille monoclinique centrée I) sont bien conformes à la description du type $M_3 \square X_4$ donnée par exemple à propos de Cr_3Se_4 (10); les indices h_1, k_1, l_1 sont ceux de la maille conventionnelle C; h', k', l' ceux de la pseudo-maille B8 de paramètres a' et c'. Pour ce composé ($u = 3$), on calcule les valeurs approchées suivantes des paramètres de la maille I :

$$a\ (\# a'\sqrt{3}) = 6,26\ \text{Å}; \quad b\ (\# a') = 3,63\ \text{Å}; \quad c\ (\# 2c') = 11,71\ \text{Å}; \quad \beta = 90^\circ 37';$$

soit, pour la maille C :

$$a_1 = 13,22\ \text{Å}; \quad b_1 = b; \quad c_1 = c; \quad \beta_1 = 151^\circ 43'.$$

Ces paramètres varient très peu avec la composition, dans les limites du domaine homogène.

A la phase mise en évidence ici, il faut rattacher le composé $CuCr_2Se_4$ ($u = 1$) obtenu sous haute pression [(4), (5)]. Lorsque $u \neq 1$, les écarts de composition par rapport au modèle idéal $M_3 \square X_4$ doivent encore

TABLEAU I.

Diagramme de CuSe, $3 Cr_2Se_3$.

Chambre de Guinier $\lambda(Cu\ K_\alpha) = 1{,}5418$ Å.

Intensités : F, forte; m, moyenne; f, faible; t, très; L, large.

Forme quadratique (maille monoclinique I) :

$10^5 \sin^2\theta = 1516\,h^2 + 4\,522\,k^2 + 433{,}7\,l^2 + 17{,}5\,lh.$

I_{obs}.	$10^5 \sin^2\theta$. obs.	$10^5 \sin^2\theta$. calc.	$h\,k\,l$ (I).	$h_1\,k_1\,l_1$ (C).	$h'\,k'\,l'$ (B 8).
f +	1 733 ± 17	1 735	0 0 2	2 0 $\bar{2}$	00.1
f	1 933 ± 18	1 933	1 0 $\bar{1}$	0 0 1	
f +	1 969 ± 18	1 967	1 0 1	2 0 $\bar{1}$	
m	4 950 ± 28	4 956	0 1 1	1 1 $\bar{1}$	
tf	5 367 ± 30	5 367	1 0 $\bar{3}$	2 0 $\bar{3}$	
f	5 471 ± 30	5 471	1 0 3	4 0 $\bar{3}$	
tf (L)	6 046 ± 31	6 038	1 1 0	1 1 0	10.0
		6 064	2 0 0	2 0 0	
m	6 943 ± 34	6 939	0 0 4	4 0 $\bar{4}$	00.2
tF	7 720 ± 35	7 729	2 0 $\bar{2}$	0 0 2	10.1
		7 738	1 1 $\bar{2}$	1 1 $\bar{2}$	
m+	7 791 ± 35	7 808	1 1 2	3 1 $\bar{2}$	
F	7 861 ± 35	7 869	2 0 2	4 0 $\bar{2}$	
m	8 412 ± 36	8 425	0 1 3	3 1 $\bar{3}$	
f +	11 028 ± 41	11 055	2 1 1	3 1 $\bar{1}$	
f	12 452 ± 42	12 445	1 0 5	6 0 $\bar{5}$	
F (L)	12 883 ± 44	12 863	2 0 $\bar{4}$	2 0 $\bar{4}$	10.2
		12 907	1 1 $\bar{4}$	3 1 $\bar{4}$	
m	13 036 ± 44	13 047	1 1 4	5 1 $\bar{4}$	
m —	13 143 ± 45	13 140	2 0 4	6 0 $\bar{4}$	
f —	14 103 ± 46	14 130	3 0 1	4 0 $\bar{1}$	
f	14 331 ± 47	14 384	2 1 $\bar{3}$	1 1 $\bar{3}$	
f	17 369 ± 50	17 390	3 0 $\bar{3}$	0 0 3	
m	18 089 ± 50	18 088	0 2 0	0 2 0	11.0
F	18 164 ± 50	18 166	3 1 0	3 1 0	

être imputés à une distribution statistique des lacunes supplémentaires dans les sites octaédriques ([2]). Quant au problème de la distribution relative des différents cations, il ne pourra être résolu que par diffraction des neutrons.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION. — Nous avons préparé, sous pression ordinaire, une phase CuSe, $u Cr_2Se_3$ à structure $M_3 \square X_4$, qui n'avait pu, jusqu'ici, être obtenue que sous de très fortes pressions. Dans nos conditions opératoires, on a sensiblement $2{,}2 \leq u < 10$. Sous plusieurs dizaines de kilobars, il est probable que le domaine homogène, qui comprend alors la valeur $u = 1$, est beaucoup plus étendu.

Nous avons établi ainsi que le passage de la structure spinelle à la structure $M_3 \square X_4$ dérivée de B8, déjà observé dans la transformation poly-

morphe sous haute pression du composé $CuCr_2Se_4$, pouvait être réalisé à pression ordinaire en jouant sur le seul paramètre *u* qui définit le domaine d'existence des composés CuSe, $u Cr_2Se_3$.

(*) Séance du 12 août 1968.

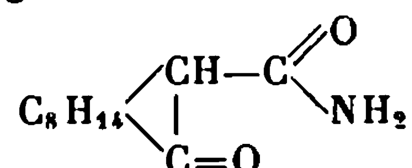
(1) M. Chevreton, E.-F. Bertaut et Mme S. Brunie, *Bull. Soc. scient. Bretagne*, 39, 1964, p. 77.
(2) M. Chevreton, G. Berodias et A. Sapet, *Acta Cryst.*, 21, 1966 (suppl.), p. A 46.
(3) M. Chevreton, *Thèse*, Lyon, 1964.
(4) C. Rooymans et W. Albers, *Colloque International du C. N. R. S.*, nº 157, Orsay, 28 septembre-1er octobre 1965, p. 63.
(5) W. Albers et C. Rooymans, *Sol. State Communic.*, 3, 1965, p. 417.
(6) R. J. Bouchard, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 459.
(7) Berodias, *Thèse de spécialité*, Lyon, 1966.
(8) G. Berodias et M. Chevreton, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2002.
(*N. B.* : erratum, p. 2204 : *Au lieu de* $NiCo_2Se_4$, *lire* $CoCr_2Se_4$.)
(9) Nous avons isolé récemment cette phase « Cr_2Se_3 trigonal », isotype de Cr_2Te_3. Elle fera l'objet d'une prochaine publication.
(10) M. Chevreton et F. Bertaut, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 145.

(*Laboratoire d'Étude des Matériaux, I. N. S. A.,*
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

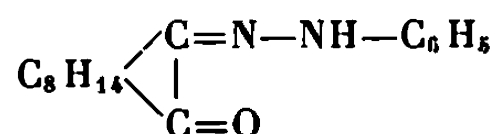
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques amides dérivés de l'acide (+) camphre carbonique et leurs produits de condensation avec les sels de diazonium.* Note (*) de Mme **Josette Rakotondraibe**, MM. **Charles Bertrand** et **Pierre Bedos**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre de nos recherches sur les substances colorées douées du pouvoir rotatoire, nous avons été amenés à préparer une série d'amides dérivés de l'acide (+) camphre carbonique et leurs produits de condensation avec les sels de diazonium.

Le camphre carboxamide-3

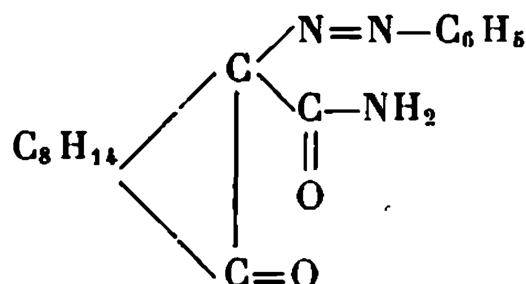


avait déjà été obtenu à partir du camphocarbonate de méthyle [(1), (2)], mais nous avons préféré utiliser la méthode décrite par l'un de nous, qui consiste à faire réagir l'ammoniac sur le chlorure de l'acide camphre carbonique (3). La présence du groupement amide augmente la mobilité de l'hydrogène situé sur le carbone 3 du camphre et favorise ainsi la condensation avec les sels de diazonium. L'action du chlorure de phényldiazonium sur le camphre carboxamide-3 dans une solution aqueuse de soude à 20 % conduit essentiellement à la phénylhydrazone de la camphoquinone :



Ceci est dû vraisemblablement à l'hydrolyse de la fonction amide en fonction acide. En effet, l'action des sels de diazonium sur l'acide camphre carbonique, donne toujours une arylhydrazone avec élimination d'anhydride carbonique (3).

Nous avons pu cependant obtenir l'azoïque en effectuant la condensation en milieu légèrement acétique. On introduit la solution aqueuse de chlorure de phényldiazonium dans une solution alcoolique de camphre carboxamide-3 additionnée d'acétate de sodium : la réaction est immédiate. Le précipité jaune est séparé par filtration; après lavage à l'eau, on le fait cristalliser dans l'éthanol. Le phényl azo-3 camphre-carboxamide-3 se présente sous forme de cristaux orangés fondant à 117°; $[\alpha]_D = -95°$; Rdt 70 % :



Dans le tableau suivant nous avons rassemblé les amides obtenus par condensation du chlorure de l'acide camphre carbonique avec quelques

amines et leurs produits de condensation avec le chlorure de phényldiazonium. Tous les azoïques obtenus sont colorés en jaune; les valeurs du pouvoir rotatoire ont été obtenues à partir de solutions dans le dioxanne.

Amides.	F (°C).	$[\alpha]_D$.
N-phényl camphre carboxamide-3.........	48	+ 62
N-*o*-tolyl camphre carboxamide-3.........	110	+ 63
N-*m*- » » »	68	+ 84
N-*p*- » » »	102	+ 76
N-*o*-anisyl camphre carboxamide-3........	109	+ 75
N-*p*- » » »	102	+ 78
N-*o*-nitrophényl camphre carboxamide-3...	93	+ 92
N-*m*- » » » ...	118	+140
N-*p*- » » » ...	162	+ 98

Azoïques.	F (°C).	$[\alpha]_D$.
Phénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3..............	126	— 84
» N-o-tolyl camphre carboxamide-3.............	120	—148
» N-*m*- » » »	97	— 44
» N-*p*- » » »	143	— 63
» N-*o*-anisyl camphre carboxamide-3............	157	—152
» N-*p*- » » »	114	— 18
» N-*o*-nitrophényl camphre carboxamide-3.......	136	—253
» N-*m*- » » »	123	— 59
» N-*p*- » » »	164	≠ 0

D'autre part, nous avons condensé quelques chlorures d'aryldiazonium avec le N-phényl camphre carboxamide-3 et le N-*p*-tolyl camphre carboxamide-3.

Sels de diazonium.	Azoïques.	F (°C).	$[\alpha]_D$.
Chlorure			
o-anisyldiazonium	*o*- } anisylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3	123	—152
p- »	*p*- }	135	— 18
o-chlorophényldiazonium	*o*- } chlorophénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3	136	— 71
m- »	*m*- }	111	— 70
p- »	*p*- }	135	— 63
o-nitrophényldiazonlum	*o*-nitrophénylazo-3 N-*p*-tolyl camphre carboxamide-3	201	—104
p-tolyldiazonium	*p*-tolylazo-3 N-*p*-tolyl camphre carboxamide-3	150	— 98
α-naphtyldiazonium	α-naphtylazo-3 N-*p*-tolyl camphre carboxamide-3	149	—109

Spectrographie dans l'infrarouge des amidocamphres. — Les spectres infrarouges du camphre carboxamide-3 et des N-aryl camphre carboxamides-3 substitués dans le noyau aromatique montrent la présence de deux bandes intenses situées vers 1720 cm^{-1} et 1670 cm^{-1} auxquelles correspondent respectivement les fréquences de vibration de valence du C=O du camphre et du C=O de la fonction amide. La vibration de valence du carbonyle cétonique, dont la fréquence est nettement plus faible que dans le spectre du camphre (1742 cm^{-1}), rend compte du fait

que ce carbonyle est impliqué dans une liaison hydrogène. En effet, ce déplacement vers les basses fréquences disparaît par alkylation sur l'atome d'azote du N-phényl camphre carboxamide-3. D'autre part, des mesures à des concentrations et à des épaisseurs de cuves variables ont montré qu'il s'agit d'une liaison hydrogène intermoléculaire.

Spectrographie dans les domaines infrarouge, visible et ultraviolet des dérivés azoïques des amides du camphre. — La fixation du groupement arylazo sur le carbone 3 du camphre a pu être démontrée par spectrographie d'absorption dans l'infrarouge. Ces spectres présentent deux bandes intenses à 1730 et 1620 cm^{-1} correspondant respectivement au carbonyle cétonique du camphre et au carbonyle du groupement arylide.

Le groupement arylazoïque s'est donc fixé en position 3 et non sur le groupement C=O du camphre, sous forme de diazoéther, comme certaines réactions auraient pu le laisser supposer (coupure par l'hydrosulfite avec formation d'arylhydrazine et régénération d'amides notamment).

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet font apparaître deux bandes situées vers 440 et 320 nm, caractéristiques de la structure arylazoïque. La bande à 440 nm, de faible intensité, est due à la transition $n \to \pi^*$ du chromophore —N=N—, tandis que la bande large et parfois intense vers 320 nm ($\varepsilon \simeq 10\,000$) est due à la transition $\pi \to \pi^*$ résultant de la conjugaison entre le groupement —N=N— et le noyau aromatique. Parmi les composés azoïques obtenus, certains présentent une absorption élevée ($\varepsilon > 10\,000$) pour la bande due au phényl conjugué. Ce sont le phénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3, le phénylazo-3 N-*m*-nitrophényl camphre carboxamide-3, le *p*-tolylazo-3 N-*p*-tolyl camphre carboxamide-3 et le *p*-tolylazo-3 N-α-naphtyl camphre carboxamide-3. Le groupement —N=N— doit donc, dans ces molécules, être dans le plan du noyau aromatique ou dans une orientation très proche de la coplanéité permettant ainsi aux électrons π de ce noyau de participer à la conjugaison. Par contre, pour l'*o*-chlorophénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3 la faible intensité de la bande relative à la transition $\pi \to \pi^*$ du phényl conjugué ($\varepsilon = 1525$) montre que son plan ne semble pas coïncider avec celui du groupement —N=N—. D'autre part, l'étude des propriétés optiques (dispersion rotatoire et dichroïsme circulaire) est en cours et nous pensons qu'elle nous permettra de déterminer la configuration absolue de ces dérivés du camphre.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) EINHORN et FEIBELMANN, *Ann. Chem.*, 361, 1908, p. 156.
(2) GLOWER et LOWRY, *J. Chem. Soc.*, 101, 1904, p. 906.
(3) BERTRAND, *Thèse de Sciences physiques*, Toulouse, 1962.

(Laboratoire de Chimie C. P. E. M.
et *Laboratoire de Chimie organique appliquée, Faculté des Sciences*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation d'α-hydroxycétones en α-dicétones par le N-bromosuccinimide.* Note (*) de MM. **René Heilmann** et **Paul Baret**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation de quelques α-hydroxycétones aliphatiques par le N-bromosuccinimide conduit aux α-dicétones correspondantes. Deux voies expérimentales peuvent être suivies : réaction dans le tétrachlorure de carbone anhydre au reflux, en présence de pyridine, ou réaction dans le dioxanne aqueux à température ordinaire.

Les méthodes classiques d'oxydation des α-hydroxycétones en α-dicétones mettent en jeu, le plus souvent, des composés métalliques dans divers solvants.

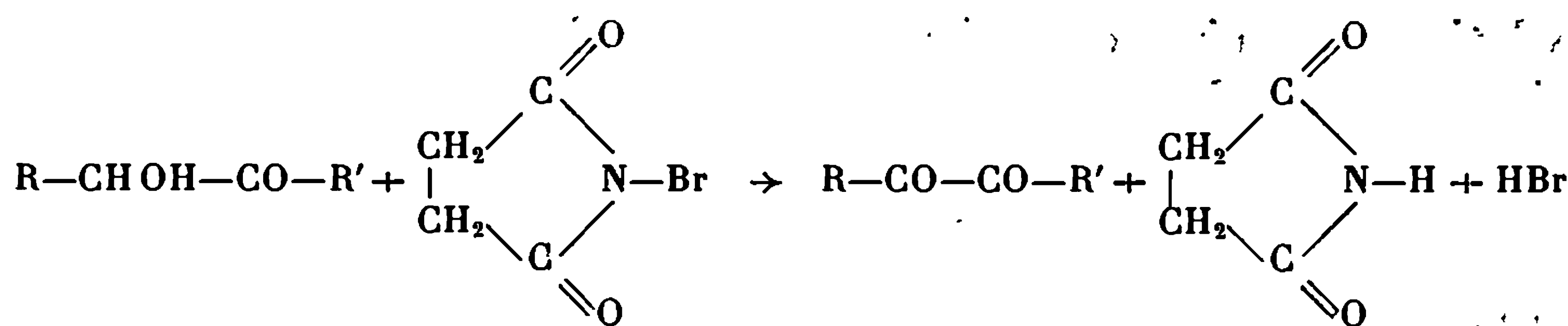
Dans une étude plus générale sur la réactivité du N-bromosuccinimide [(1), (2)], nous avons été amenés à envisager l'emploi de ce réactif pour oxyder des α-hydroxycétones aliphatiques.

Le NBS est bien connu comme agent oxydant [(3), (4)], mais la littérature ne contient que deux exemples isolés d'oxydation de cétols, aromatiques, par ce réactif. Barakat (5) décrit l'oxydation de la benzoïne et de l'anisoïne en benzile et anisile avec des rendements de 95 et 82 % respectivement, à l'aide du NBS dans le tétrachlorure de carbone au reflux. Mais Micovic (6) reprenant l'oxydation de la benzoïne dans CCl_4, obtient un rendement en benzile de 37 % seulement, qu'il porte à 53 % en opérant en présence de pyridine.

Nous avons, pour notre part, étudié des α-hydroxycétones aliphatiques du type $R-CHOH-CO-CH_3$. Ces composés ont été obtenus par hydratation de la triple liaison des alcools $R-CHOH-C\equiv CH$. Cette hydratation a été réalisée à l'aide d'ions mercuriques déposés sur une résine échangeuse d'ions (« Allasion C. S. » ou « Dowex-50 ») [(2), (7)]. Le cas de la benzoïne Ph—CHOH—CO—Ph a été également repris.

Les réactions d'oxydation par le NBS ont été effectuées en suivant deux voies expérimentales : la première consiste à opérer en milieu anhydre dans le tétrachlorure de carbone au reflux; dans la seconde, la réaction a lieu en milieu aqueux à température ordinaire, avec un tiers solvant, le dioxanne.

La stœchiométrie de l'oxydation peut être représentée par l'équation



OXYDATION EN MILIEU ANHYDRE (MÉTHODE A). — L'oxydation est réalisée dans le tétrachlorure de carbone au reflux. Le NBS n'étant pas soluble dans CCl_4, la réaction a lieu en phase hétérogène. Afin de fixer l'acide bromhydrique dégagé, qui pourrait réagir avec le NBS restant et fournir du brome ([4]), conduisant à l'apparition de produits secondaires bromés, en quantité importante, on opère en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine. On note, toutefois, la formation, en faible proportion, de composés instables bromés et de produits lourds. Selon Stuckwisch ([8]), la pyridine (ou le cation correspondant) pourrait catalyser la formation de produits de condensation au cours de l'oxydation d'alcools par le NBS. Nous avons pu observer qu'en l'absence de pyridine la réaction est violente si l'on opère sur des quantités importantes de produits et la proportion en dérivés bromés augmente notablement.

OXYDATION EN MILIEU AQUEUX (MÉTHODE B). — La réaction est effectuée à température ordinaire, dans le dioxanne contenant 10 à 30 % d'eau. Dans ce cas, la réaction a lieu en phase homogène, le dioxanne dissolvant le NBS. Pratiquement, on additionne une solution de cétol dans le dioxanne à une dispersion de NBS dans l'eau, sous agitation vigoureuse.

L'oxydation est plus rapide que dans le cas précédent et elle est légèrement exothermique. On n'observe pratiquement pas de produit bromé bien qu'on n'emploie pas d'accepteur de protons.

Les résultats des oxydations réalisées par ces deux méthodes sont consignés dans le tableau ci-après. Les α-dicétones ont été identifiées par leurs constantes physiques et également par leurs spectres d'absorption et de résonance magnétique nucléaire.

R—CO—CO—R'.

R.	R'.	Méthode A Rdt (%).	Méthode B Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	Dioxime F (°C).
CH_3	CH_3	15	–	88	234
C_2H_5	CH_3	–	57	109	172
n-C_3H_7	CH_3	25	71	44/47	174
iso-C_3H_7	CH_3	45	73	43/47	156
C_6H_{11}	CH_3	42	60	161	170
C_6H_5	CH_3	40	94	102/12	238
C_6H_5	C_6H_5	50	96	F 95	–

En conclusion, le NBS, soit dans le tétrachlorure de carbone anhydre, en présence de pyridine, soit dans le dioxanne aqueux, permet l'oxydation des α-hydroxycétones aliphatiques en α-dicétones correspondantes. Les oxydations conduites en milieu aqueux constituent une méthode simple, rapide, donnant de bons rendements.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

([1]) N-bromosuccinimide : noté NBS dans la suite du texte.

([2]) P. BARET, *Thèse de 3e cycle*, Grenoble, 1967.

([3]) R. Filler, *Chem. Rev.*, 1962, p. 21.
([4]) L. Horner et E. M. Winkelmann, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 349.
([5]) M. T. Barakat, M. F. A. El Wahab et M. H. El Sadr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1670.
([6]) V. M. Micovic, R. I. Mamuzic et M. L. Mihailovic, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, 1957, p. 443.
([7]) R. Heilmann et R. Glenat, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2317.
([8]) C. G. Stuckwisch, G. G. Hammer et N. F. Blau, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1678.

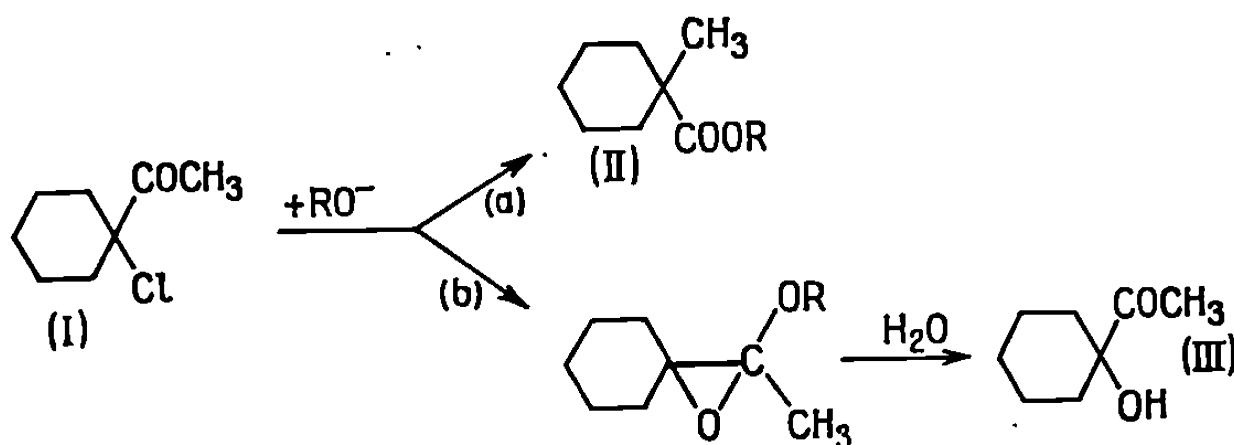
(*Faculté des Sciences de Grenoble,
Laboratoire de Chimie organique,
Domaine Universitaire, Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Accélération de la transposition de Favorsky par effet de sel.* Note (*) de M. **José Baliarda** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La transposition de Favorsky résultant de l'action de CH_3ONa ou de CH_3OLi sur la cétone chlorée (I) est considérablement accélérée par les sels chimiquement inactifs (NaI, LiCl). Ce phénomène, qui est à l'origine de l'amélioration du rendement de la réaction constatée antérieurement, est attribué à un effet « desséchant » de ces sels.

Il est connu que le rendement de la transposition de Favorsky, lorsqu'elle est effectuée dans un solvant hydroxylé, augmente avec la concentration du réactif basique [(1), (2)].

Ainsi, la cétone chlorée (I) conduit par action de CH_3ONa dans CH_3OH à un mélange de deux produits, dont l'un (II) résulte de la transposition et l'autre (III) de l'addition du réactif sur le carbonyle. La proportion de ces produits, c'est-à-dire les vitesses relatives des deux réactions compétitives (*a*) et (*b*), varie considérablement en fonction de la concentration du méthylate (2).



Nous avons montré antérieurement que dans le méthanol les vitesses relatives de formation des composés (II) et (III) sont influencées non seulement par la concentration de CH_3OM (M = Na, Li) mais aussi par la concentration d'un sel chimiquement inerte, tel que NaI ou LiCl : le rapport v_a/v_b croît parallèlement à la concentration du sel (3).

L'interprétation de ce phénomène nous a conduits à la question de savoir si cette augmentation du rapport v_a/v_b est due à un effet positif de sel sur v_a ou à un effet négatif sur v_b. Afin de répondre à cette question nous avons mesuré les variations des concentrations de (I), (II) et (III) au cours de l'action du méthylate alcalin sur (I) en présence et en absence de sel. Nous avons pu ainsi évaluer l'effet de sel, d'une part sur la vitesse de disparition de la cétone chlorée (I), c'est-à-dire sur la vitesse globale de la réaction, et d'autre part, sur les vitesses respectives de formation de (II) et de (III).

— Les cinétiques sont réalisées dans des ampoules de Lavoisier, à 25° dans un ultra-thermostat.

— Les prises réactionnelles sont bloquées, à des temps déterminés, en présence d'acide sulfurique dilué, étendues d'eau (pour entraîner les sels), extraites à l'éther éthylique RP, lavées jusqu'à neutralité, séchées et concentrées.

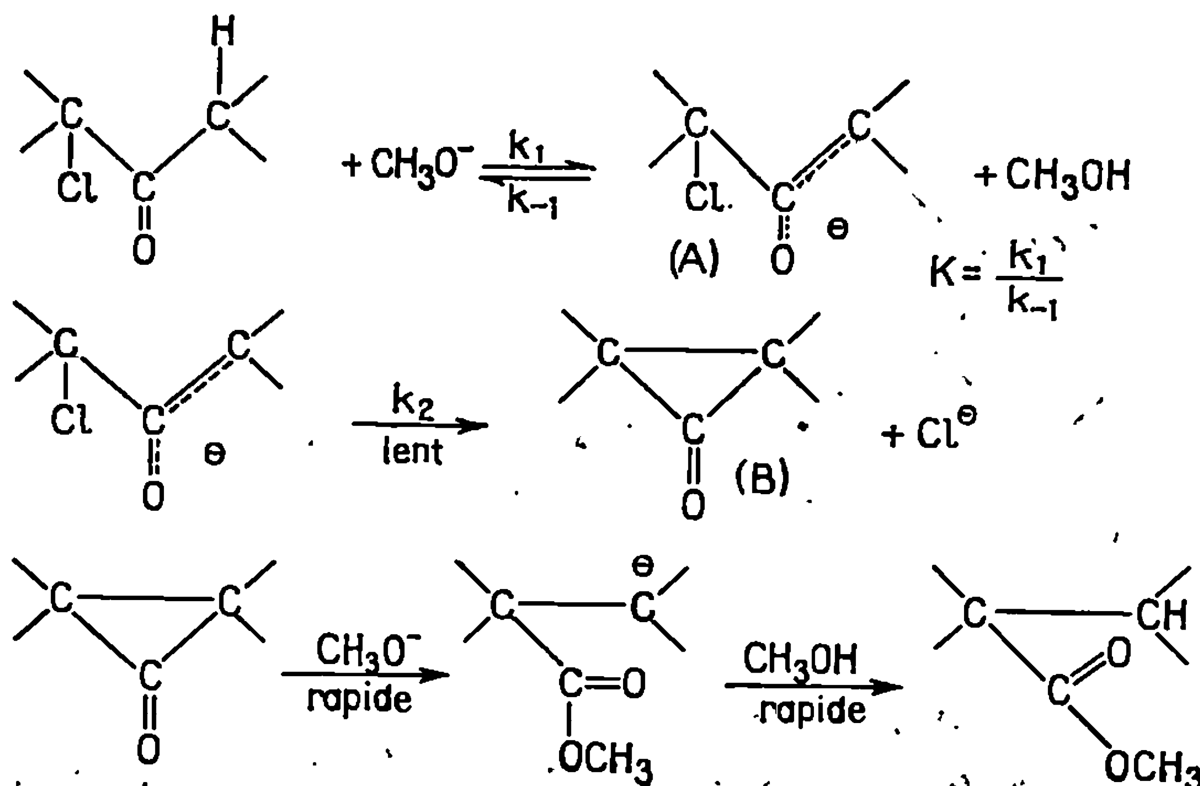
— L'avancement de la réaction est suivi en CPG (colonne 7'.1/8", Carbowax 20 M, à 10 %, sur chromosorb W 80/100 mesh, HMDS, sur « Aerograph » modèle 1520 équipé avec un détecteur à ionisation de flamme) par la méthode de l'étalon interne (la carvone).

Effet de l'adjonction de sels sur les vitesses de formation dans le méthanol, de l'ester II (k ester) et du cétol III (k cétol), en $l.mole^{-1}s^{-1}.10^{-4}$, *à partir de la cétone chlorée I (concentration initiale* 0,033 M).

Base.	Sel ajouté.	$t^{1/2}$ (mn).	k_{ester}.	$k_{cétol}$.	k_{global}.	$\frac{k_{ester}}{k_{cétol}}$
MeONa 0,2 M.	—	288	0,37	1,7	2,1	0,22
	NaI 1,55 M	82	3	4,4	7,4	0,68
	» 2 M	58	5	5	10	1
	» 2,6 M	31	11	8	19	1,4
	» 3 M	18	23	10,6	33,6	2,2
	» 3,9 M (*)	7	73	14	87	5,3
MeOLi 0,2 M.	—	385	0,35	1,2	1,6	0,29
	LiCl 1,5 M	300	0,8	1,23	2	0,66
	» 2 M	244	1,2	1,26	2,5	0,95
	» 2,5 M	180	2,0	1,3	3,3	1,5
	» 3,1 M	105	3,8	2,0	5,8	1,9
	» 3,7 M (*)	55	8,0	2,9	11	2,7

(*) Saturation.

Les résultats de cette étude, consignés dans le tableau ci-dessus, montrent que NaI et LiCl (à un degré moindre) provoquent une accélération considérable de la réaction globale et que cette accélération est essentiellement due à l'accroissement de vitesse de la réaction (*a*), l'accélération de la réaction (*b*) étant beaucoup plus faible.



L'examen des mécanismes de ces deux réactions concurrentes permet d'avancer une interprétation de ces faits.

Le premier stade de la transposition de Favorsky [réaction (*a*)] conduit à l'ion énolate (A), c'est un équilibre rapide ([4]). Le stade lent de la réaction est la formation de la cyclopropanone (B) à partir de A. Les stades ultérieurs qui aboutissent au produit final de la réaction sont rapides.

Il s'ensuit que la vitesse globale de cette réaction dépend de la concentration en anion énolate (A) formé au cours du premier stade, c'est-à-dire $v_a = k_2$ (A), or

$$(\mathrm{A}) = \mathrm{K}\,\frac{(\text{cétone chlorée})\,(\mathrm{CH_3O^-})}{(\mathrm{CH_3OH})},$$

où K est la constante du préequilibre.

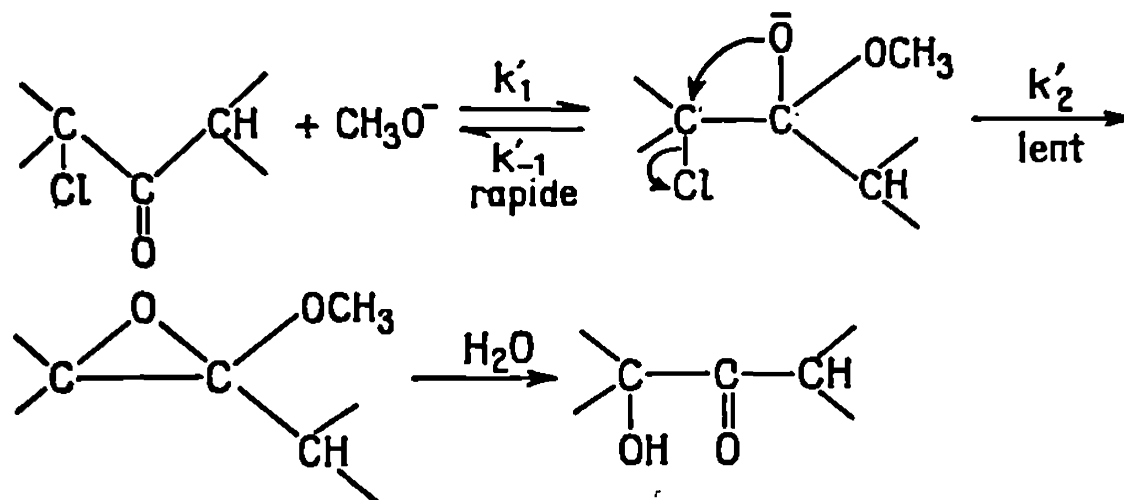
Par conséquent :

$$v_a = \frac{\mathrm{K}}{(\mathrm{CH_3OH})}\,k_2\,(\text{cét. chlorée})\,(\mathrm{CH_3O^-}).$$

Il est probable que l'accélération de cette réaction par les sels est due essentiellement à l'association de ces sels avec CH_3OH ([5]). Les molécules de CH_3OH ainsi liées n'ont plus la même activité que les molécules de CH_3OH libres [([6]), ([8])].

Cet effet « desséchant » des sels doit provoquer, en diminuant la concentration de CH_3OH libre, le déplacement du préequilibre vers la droite, ou, ce qui revient au même, doit augmenter le rapport $K/(CH_3OH)$ de l'équation de vitesse de la réaction ([7]). Cette interprétation de l'effet des sels cadre bien avec le fait que ces sels n'exercent qu'une faible influence sur la vitesse de la réaction (*b*). En effet, la vitesse de cette réaction, dont le mécanisme est indiqué ci-dessous ([2]) est indépendante de la concentration en méthanol :

$$v_b = \mathrm{K}'k'_2\,(\text{cét. chlorée})\,(\mathrm{CH_3O^-}).$$



(*) Séance du 15 juillet 1968.

([1]) B. Tchoubar et O. Sackur, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1020.

([2]) A. S. Kende, *Org. Reactions*, 11, 1960, p. 286.

(3) A. Skrobek et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 80.

(4) Nous avons vérifié par spectrographie de masse que l'ester (II) résultant de l'action de CH_3ONa (4 N) dans CH_3OD est formé par un mélange de produits mono, di et trideutérié.

(5) A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 172.

(6) M. F. Terrier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1433.

(7) L'explication que nous proposons de l'effet positif de sel sur la vitesse de la transposition de Favorsky laisse supposer que la fonction d'acidité H_- d'une solution méthanolique de méthylate alcalin doit croître avec l'augmentation de la concentration du milieu en sel « desséchant ».

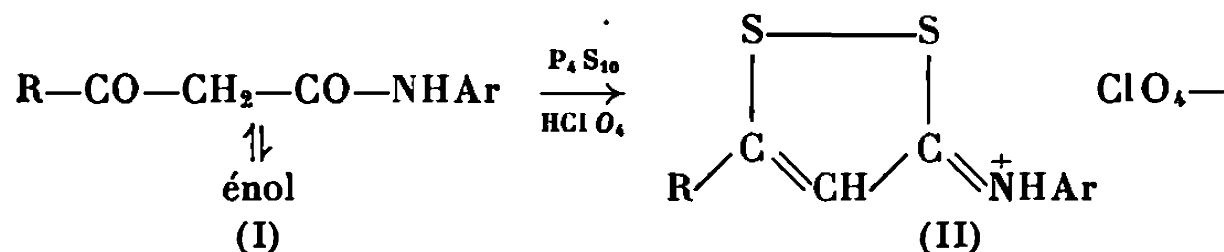
(8) G. R. Lucas et L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1928; E. Grunwald et A. F. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5647; C. A. Bunton, *Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom*, Elsevier Publishing Company, 1963, p. 239.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de composés β-dithiocarbonylés : synthèse de perchlorates de* N-*aryl dithiole*-1.2 *iminium*-3. *Dithiole*-1.2 *imines*-3.
Note (*) de MM. **Jean-Paul Biton**, **Guy Duguay** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

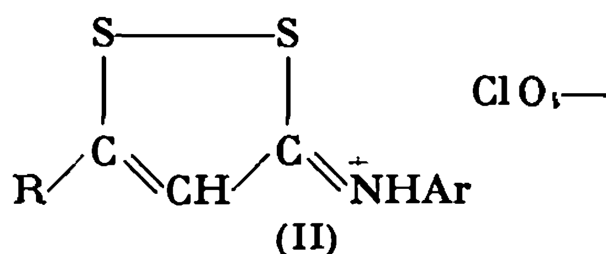
La première partie de cette Note relate la synthèse de perchlorates de N-aryl dithiole-1.2 iminium-3 et des imines correspondantes à partir de N-aryl oxo-3 propanamides. La seconde partie envisage la préparation de N-aryl aryl-5 dithiole-1.2 imines-3 par réaction d'arylamines sur des halogénures d'aryl-5 halogénothio-3 dithiole-1.2 ylium.

Une Note antérieure [1] a relaté la sulfuration, par le pentasulfure de phosphore, de dithioesters méthyliques β-cétoniques. Le traitement du produit brut de sulfuration par l'acide perchlorique avait permis d'isoler des perchlorates de méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium (V). Dans les mêmes conditions des N-aryl oxo-3 propanamides (I) sont sulfurés et cyclisés en perchlorates de N-aryl dithiole-1.2 iminium-3 (II) avec des rendements compris entre 10 et 55 % :



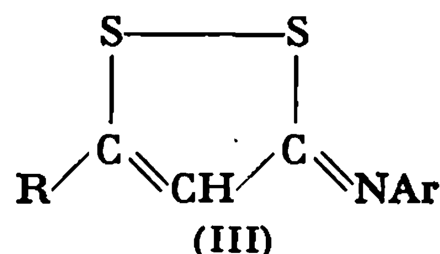
Traités par une solution alcoolique d'ammoniac, les perchlorates d'iminium (II) fournissent les imines correspondantes (III) avec des rendements quantitatifs.

Perchlorates de N-*aryl dithiole*-1.2 *iminium*-3.



				Analyse.					
				C %		H %		N %	
	R.	Ar.	F (°C).	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
(*a*).....	CH_3	C_6H_5	110–112	39,02	38,96	3,27	3,16	4,55	4,78
(*b*).....	C_6H_5	C_6H_5	191–193	48,71	48,91	3,24	3,39	3,79	3,86
(*c*).....	C_6H_5	*o*-$CH_3C_6H_4$	202–203	50,06	50,03	3,68	3,62	3,65	3,90
(*d*).....	C_6H_5	*o*-$CH_3OC_6H_4$	203–205	48,05	48,08	3,53	3,67	–	–

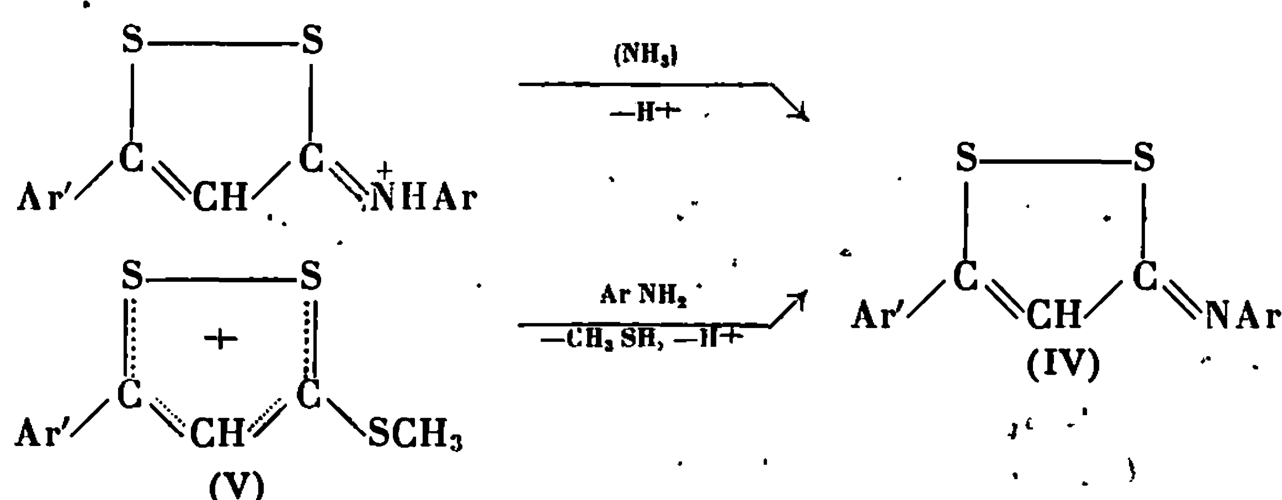
N-*aryl dithiole*-1.2 *imines*-3.



			Analyse.					
			C %		H %		N %	
R.	Ar.	F (°C).	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
(*a*)..... CH_3	C_6H_5	68	57,93	58,00	4,38	4,31	6,76	6,70
(*c*)..... C_6H_5	*o*-$CH_3C_6H_4$	102	67,80	68,10	4,62	4,64	4,94	4,86
(*d*)..... C_6H_5	*o*-$CH_3OC_6H_4$	116–117	64,18	64,02	4,38	4,65	4,68	4,85

(III *b*) : R = Ar = C_6H_5, F 128–130° ([5]).

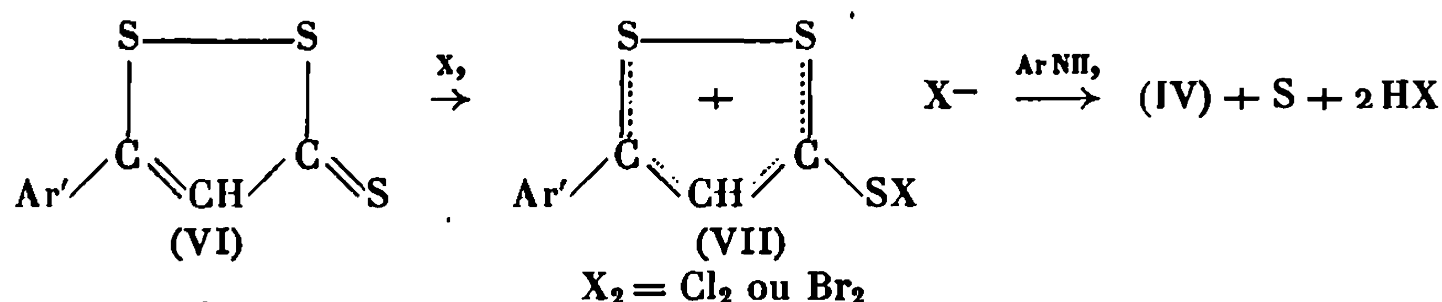
La structure des N-aryl aryl-5 dithiole-1.2 imines-3 (IV) a été confirmée à partir d'un mode de préparation connu [([2]) à ([6])] : action d'une arylamine sur un sel d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium (V) :



Le dernier mode de synthèse ne permet pas d'accéder aux alkyl-5 dithiole-1.2 imines-3 : l'action d'une arylamine sur un cation alkyl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium provoque l'ouverture du cycle dithiolique ([6]). La méthode de préparation des imines que nous relatons a l'avantage de s'accommoder de substituants aliphatiques en position 5 du cycle dithiolique. Elle donne aussi de bons résultats dans le cas des imines possédant un substituant en ortho de l'azote sur le cycle benzénique alors que les préparations décrites antérieurement n'avaient pas abouti pour ces composés.

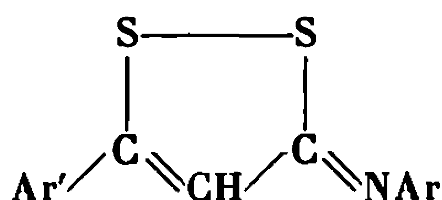
Les essais de préparation des imines (IV) par condensation directe des arylamines sur des aryl-5 dithiole-1.2 thiones-3 (VI) ont échoué. On a vu qu'en greffant un groupement méthyle sur le soufre de la fonction thiocarbonyle (V), la réaction avait lieu. Nous avons voulu vérifier, sur les combinaisons halogénées des dithiolethiones (VII), si le renforcement du

caractère positif du cycle dithiolique se traduisait également par une plus grande réactivité à l'égard des arylamines.



A une solution d'aryl-5 dithiole-1.2 thione-3 dans le tétrachlorure de carbone, on ajoute peu à peu une solution d'halogène dans le tétrachlorure de carbone. Le précipité obtenu est essoré, séché rapidement puis remis en suspension dans le tétrachlorure de carbone. A la suspension précédente, on ajoute progressivement l'amine sous bonne agitation. Le produit brut recueilli est constitué en majeure partie d'halogénure de N-aryl aryl-5 dithiole-1.2 iminium-3. Le sel d'iminium est ensuite déshydrohalogéné par une solution éthanolique d'ammoniac. Après chromatographie sur alumine, l'imine pure est effectivement obtenue sous forme de cristaux jaunes.

N-aryl aryl-5 dithiole-1.2 *imines*-3 (⁶).



Ar'.	Ar.	F (°C).	Rdt %.
C_6H_5	C_6H_5	128–130	20
C_6H_5	p-$CH_3OC_6H_4$	134–136	22
p-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	144–145	26
p-$CH_3OC_6H_4$	m-$CH_3C_6H_4$	108–110	15
p-$CH_3OC_6H_4$	p-$CH_3C_6H_4$	133–135	18
p-$CH_3OC_6H_4$	p-$CH_3OC_6H_4$	176–178	25

La seconde partie de cette Note avait fait l'objet d'une communication préliminaire [7]. Depuis, la préparation de N-aryl p-tolyl-4 dithiole-1.2 imines-3, selon la méthode que nous décrivons, a été mentionnée [8].

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(¹) G. Duguay, J.-P. Biton et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1715.
(²) A. Luttringhaus et U. Schmidt, Bri. Pat. n° 730.058 (16 décembre 1952).
(³) A. Luttringhaus et U. Schmidt, *Chem. Ztg.*, 77, 1953, p. 135.
(⁴) U. Schmidt, A. Luttringhaus et F. Hübinger, *Ann. Chem.*, 631, 1960, p. 138.
(⁵) Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 614.
(⁶) C. Paulmier, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2463.
(⁷) H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 450.
(⁸) J. L. Adelfang, *J. org. Chem.*, 31, 1966, p. 2388.

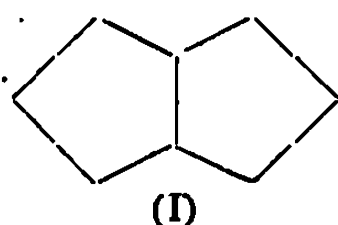
(Laboratoire de Chimie organique II,
Faculté des Sciences de Nantes,
38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.)*

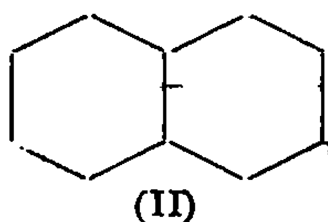
CHIMIE ORGANIQUE. — Trans *et* cis-*bicyclo*-[5.5.o] *dodécanones*-3 *et* 4.

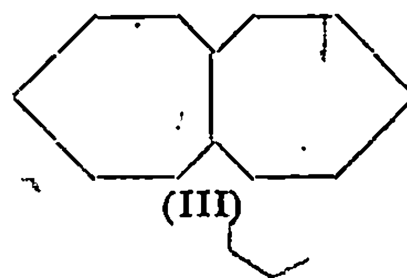
Note (*) de MM. Robert Granger, Jean-Pierre Chapat, Jean Crassous et Mlle Françoise Simon, transmise par M. Max Mousseron.

La *trans*-bicyclo-[5.4.o] undécanone-9 et son isomère *cis*, soumises à une extension de cycle, conduisent respectivement aux *trans* et *cis*-bicyclo-[5.5.o] dodécanones-3 et 4, encore inconnues, dont les structures sont établies par voie chimique.

Poursuivant nos recherches en série bicyclique ([1]), nous nous sommes proposés d'atteindre les séries *trans* et *cis*-bicyclo-[5.5.o] dodécaniques (III) encore inconnues qui, par la présence de deux cycles identiques, peuvent être considérées comme les homologues des séries décaliniques (II) et même bicyclo-[3.3.o] octaniques (I), ces dernières ayant donné lieu dans notre laboratoire à divers travaux ([2]).


(I)


(II)


(III)

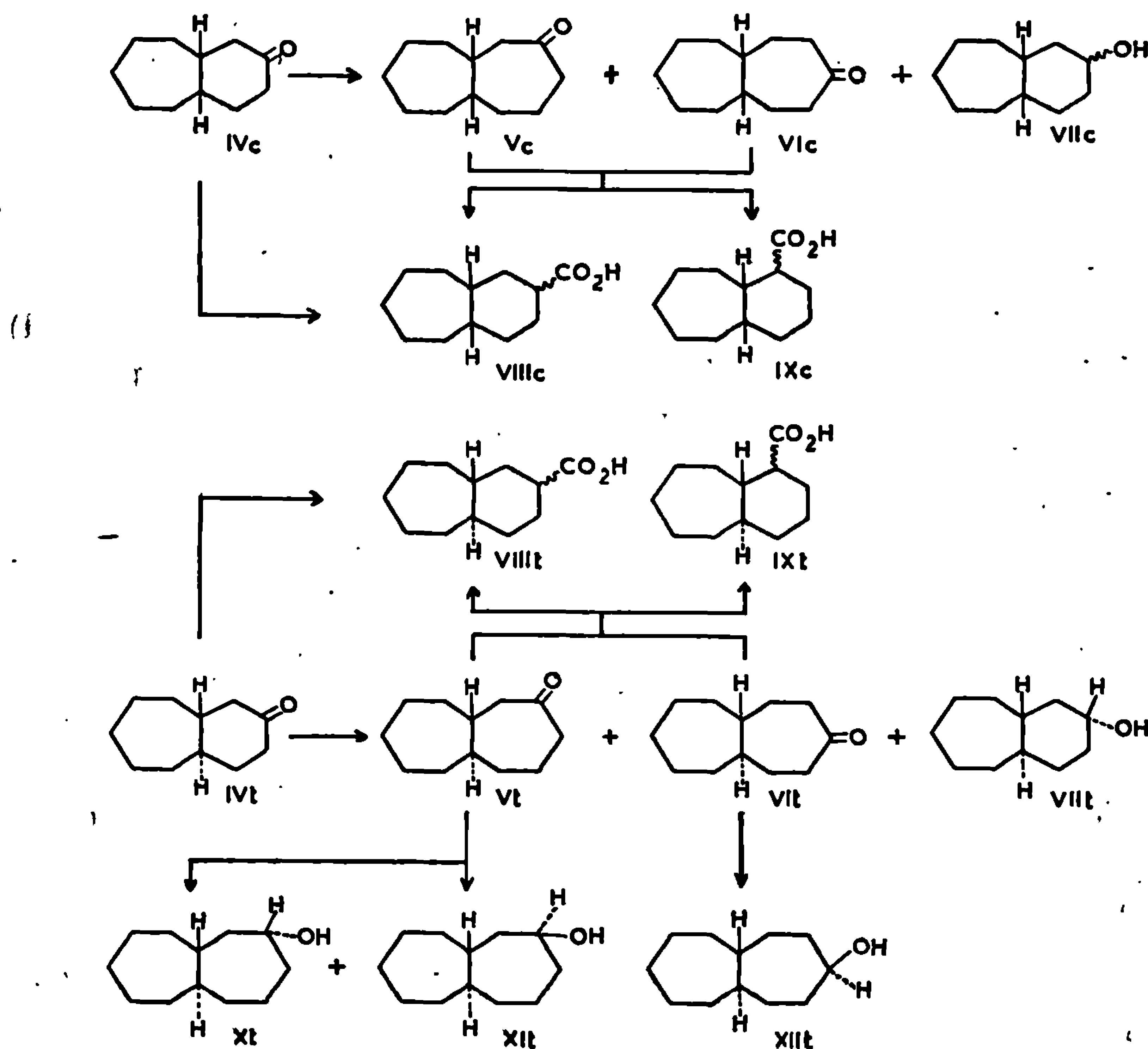
La voie d'accès de la série bicyclo-[5.5.o] dodécanique (III) passe par les *trans* et *cis*-bicyclo-[5.5.o] dodécanones-3 et 4 (V *t*, VI *t* et V *c*, VI *c*) dont l'obtention et la structure font l'objet de la présente Note.

1. Obtention. — Un mélange de *trans* et *cis*-bicyclo-[5.4.o] undécanones-9 (25/75) (IV *t*, IV *c*), obtenu dans un travail précédent ([1]), est soumis à une extension de cycle, soit par l'intermédiaire d'α-diamines selon la méthode proposée par R. Granger et H. Techer ([3]), soit de préférence à partir d'aminoalcools, selon celle de B. Tchoubar ([4]).

Le mélange des *trans* et *cis*-bicyclo-[5.5.o] dodécanones-3 et 4 (V *t*, VI *t* et V *c*, VI *c*) est isolé du produit réactionnel brut par chromatographie sur colonne d'alumine, puis purifié par l'intermédiaire des semicarbazones. Au cours de cette séparation, un mélange de *trans* et *cis*-bicyclo-[5.4.o] undécanols-9 (VII *t*, VII *c*) est également isolé. Ces alcools sont issus des *trans* et *cis*-bicyclo-[5.4.o] undécanones-9 (IV *t*, IV *c*) qui n'ont pas réagi au cours de l'extension de cycle.

2. Structure. — La structure bicyclo-[5.5.o] dodécanique (*cis* + *trans*) est confirmée en établissant une corrélation avec la structure bicyclo-[5.4.o] undécanique (*cis* + *trans*).

Dans ce but, on réalise sur le *mélange* des *trans* et *cis*-bicyclo-[5.5.o] dodécanones-3 et 4 (V *t*, VI *t* et V *c*, VI *c*) une régression de cycle, à l'aide de O_2H_2 et en présence de SeO_2, selon la méthode décrite par G. B. Payne et C. W. Smith ([5]). Il en résulte ainsi un mélange d'acides *trans* et *cis*-bicyclo-[5.4.o] undécanecarboxyliques (VIII *t*, VIII *c* et IX *t*, IX *c*).



Les acides (VIII *t*, VIII *c*) sont identifiés, par C. P. L. V. de leurs esters méthyliques, aux acides *trans* et *cis*-bicyclo-[5.4.o] undécanecarboxyliques-9 préparés respectivement à partir de la *trans*-bicyclo-[5.4.o] undécanone-9 (IV *t*) ([6]) et de son isomère *cis* (IV *c*) ([7]).

Les acides non identifiés doivent répondre aux structures *trans* et *cis*-bicyclo-[5.4.o] undécanecarboxyliques-8 (IX *t*, IX *c*).

3. *Trans*-BICYCLO-[5.5.o] DODÉCANONES-3 ET 4 (V *t* et VI *t*). — Ces cétones de configuration bicyclique *trans* résultent, en proportions égales, de l'extension de cycle appliquée à la *trans*-bicyclo-[5.4.o] undécanone-9 stériquement pure ([8]).

La chromatographie du produit réactionnel sur colonne d'alumine permet d'isoler par élution à l'aide d'un mélange d'éther de pétrole et de proportions croissantes de benzène :

a. la *trans*-bicyclo-[5.5.0] dodécanone-3 (V *t*) (semicarbazone F 168°; dinitrophénylhydrazone F 130°) dont la pureté stérique est vérifiée par C. P. L. V. La position 3 du groupement carbonyle est démontrée par réduction catalytique en présence de O_2Pt. Celle-ci conduit effectivement aux deux alcools isomères (X *t*, XI *t*) théoriquement prévisibles et mis en évidence par C. P. L. V.;

b. la *trans*-bicyclo-[5.5.0] dodécanone-4 (VI *t*) (semicarbazone F 195°; dinitrophénylhydrazone F 147°). La position 4 du groupement carbonyle est établie comme précédemment. La réduction de la cétone (VI *t*) en présence de O_2Pt conduit, en effet, à l'unique alcool (XII *t*), théoriquement prévisible et mis en évidence par C. P. L. V.;

c. le *trans*-bicyclo-[5.4.0] undécannol-9 α (VII *t*), apparaissant dans les dernières fractions d'élution, identifié par son point de fusion F 46°, C. P. L. V., infrarouge et R. M. N. à un échantillon de référence de structure déjà démontrée ([8]).

4. *Cis*-BICYCLO-[5.5.0] DODÉCANONES-3 ET 4 (V *c*, VI *c*). — La *cis*-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (IV *c*) stériquement pure ([9]), conduit, par extension de cycle, au mélange des cétones (V *c*) et (VI *c*) selon les proportions respectives de 40 et 60 %. La chromatographie du produit réactionnel sur colonne d'alumine permet d'isoler :

a. la *cis*-bicyclo-[5.5.0] dodécanone-3 (V *c*) (semicarbazone F 210°; dinitrophénylhydrazone F 180°);

b. la *cis*-bicyclo-[5.5.0] dodécanone-4 (VI *c*) (semicarbazone F 190°); dinitrophénylhydrazone F 107°).

Toutefois, les positions du groupement carbonyle de ces cétones (V *c*, VI *c*) n'ont été attribuées que par analogie avec l'orientation de l'extension de cycle appliquée à la *cis*-perhydrindanone-5 ([10]).

Cette attribution est également étayée par la comparaison des temps de rétention en C. P. L. V. des cétones isomères de position (V *t*, VI *t* et V *c*, VI *c*);

c. les *cis*-bicyclo-[5.4.0] undécanols-9 (VII *c*) apparaissant en fin d'élution et identifiés à un échantillon de référence obtenu par une autre voie ([1]).

En conclusion, cette étude met en évidence l'influence de la configuration bicyclique sur l'orientation des réactions d'extension de cycle des *trans* et *cis*-bicyclo-[5.4.0] undécanones-9. Il est à remarquer, toutefois, que cette orientation est moins prononcée qu'en série perhydrindanique ([10]).

L'obtention des *trans* et *cis*-bicyclo-[5.5.0] dodécanones-3 et 4 (V *t*, VI *t* et V *c*, VI *c*), permettant d'atteindre les carbures correspondants, ouvre

enfin la voie à une étude stéréochimique comparée des structures homologues *trans* et *cis*-bicyclo-[5.5.o] dodécaniques (III), décaliniques (II) et bicyclo-[3.3.o] octaniques (I).

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) R. GRANGER, J.-P. CHAPAT et J. CRASSOUS, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 529.

(2) R. GRANGER, P. F. G. NAU et Mme J. NAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 217, 1225 et 1350; 1959, p. 1807 et 1811; 1958, p. 1441.

(3) R. GRANGER et H. TECHER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 474; *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2581.

(4) Mlle B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 160 et références citées.

(5) G. B. PAYNE et C. W. SMITH, *J. Org. Chem.*, 1957, p. 1680.

(6) R. GRANGER, J.-P. CHAPAT, J. CRASSOUS et Mlle F. SIMON, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968 (à paraître).

(7) R. GRANGER, H. ORZALESI et J.-P. CHAPAT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 597.

(8) R. GRANGER, J.-P. CHAPAT et J. CRASSOUS, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 646.

(9) R. GRANGER, H. ORZALESI et J.-P. CHAPAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1951.

(10) R. GRANGER et J.-P. GIRARD, *Congrès Soc. Sav.*, Montpellier, 1961, p. 317.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,*
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Pharmacie et Institut de Pharmacie industrielle,
2, avenue Charles-Flahault, Montpellier, Hérault.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la formation des composés d'addition du tributylgallium avec les trialcoylamines. Étude par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. RAYMOND HARAN, JEAN-PIERRE LAURENT et FERNAND GALLAIS, Correspondant de l'Académie.

L'étude de la formation du composé d'addition équimoléculaire entre le tributylgallium et la triéthylamine $(C_2H_5)_3N.Ga(C_4H_9)_3$, a été reprise par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire afin de vérifier si cette formation intervenait au terme d'une réaction complète.

En dépit d'une indétermination sur la valeur à retenir de la constante de formation K, il apparaît que le composé envisagé est partiellement dissocié.

Au cours d'un travail antérieur ([1]) nous avons étudié les conditions de formation des composés d'addition entre le tributylgallium et les trialcoylamines en appliquant la méthode des « variations continues » ([2]) aux mesures d'effet Faraday. Nous avons pu conclure à l'existence d'un seul composé de formule $R_3N.Ga(C_4H_9)_3$, mais sans qu'il soit possible d'affirmer si sa formation intervenait au terme d'une réaction vraiment complète. Pour éclaicir ce dernier point nous avons repris l'étude de cette réaction en utilisant les données fournies par la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.

Ce procédé a déjà été utilisé par divers auteurs [([3]) à ([9])]. Il a été, en particulier, appliqué par Greenwood ([8]) à la résolution d'un problème voisin de celui qui nous occupe : détermination de la stabilité des composés $(C_2H_5)_2O.GaCl_3$, $(C_2H_5)_2O.GaBr_3$, $(C_2H_5)_2S.GaCl_3$, $(C_2H_5)_2S.GaBr_3$.

Nous avons donc envisagé un certain nombre de mélanges renfermant des proportions variables de tributylgallium et de triéthylamine (en solution dans le cyclohexane). Les spectres de résonance des protons $N(C_2\underline{\underline{H}}_5)_3$ comportent tous *un seul* ensemble triplet-quadruplet : par suite d'un échange rapide [([6]), ([8])] des noyaux H^1 entre les formes libre et complexée de l'amine, les deux séries de signaux correspondant à ces deux formes se trouvent confondues en une seule. Le déplacement (δ_1) de celle-ci est égal à la moyenne pondérée [([5]), ([6])] des déplacements que présenteraient les bases libre (δ_a) et complexée (δ_c) envisagées séparément,

$$\delta_1 = \frac{x-Z}{x}\delta_a + \frac{Z}{x}\delta_c = \delta_a + \frac{Z}{x}(\delta_c - \delta_a),$$

avec :

x, fraction molaire d'amine ajoutée;

$1-x$, fraction molaire de tributylgallium;

Z, fraction molaire de composé formé, c'est-à-dire également fraction molaire d'amine complexée;

δ_a, déplacement chimique du noyau [1]H considéré dans l'amine libre;

δ_c, déplacement chimique du même noyau dans l'amine complexée.

Si l'on prend pour origine des δ le déplacement δ_a de ces noyaux dans l'amine libre, on obtient une forme simplifiée

$$(1)\qquad \delta_1 = \frac{Z}{x}\delta_c$$

ou encore, en introduisant ([5]) la constante de formation

$$K = \frac{Z(1-Z)}{(x-Z)(1-x-Z)},$$

$$(1')\qquad \delta_1 = \frac{\delta_c}{2}\cdot\frac{1}{x_1}\left[1-\sqrt{1-\frac{4Kx_1(1-x_1)}{1+K}}\right].$$

On peut effectuer une analyse préliminaire en comparant la variation expérimentale de (δ_1) — représentée en principe par l'équation (1) — à une courbe (δ_2) traduisant la formation du composé suivant une réaction *complète*. Pour des mélanges renfermant un excès d'amine ($x_1 \geq 0{,}50$), on aurait ainsi

$$\delta_2 = \frac{2x-1}{x}\delta_a + \frac{1-x}{x}\delta_c$$

ou, en prenant

$$(2)\qquad \delta_a = 0, \qquad \delta_2 = \frac{1-x_2}{x_2}\delta_c,$$

et δ_c peut être évalué sur la figure 1 en extrapolant la courbe expérimentale (δ_1). En effet, l'équation (1) nous permet de dire que, pour les faibles valeurs de x, Z devenant pratiquement équivalent à x, δ_1 tend vers δ_c que l'on trouve ici égal à $-0{,}34$.

Il apparaît immédiatement que, les courbes (δ_1) et (δ_2) étant distinctes, la réaction de formation n'est certainement pas complète. Pour obtenir, au moins de façon approximative, la valeur de la constante de formation K nous pouvons remarquer qu'à un même déplacement δ correspondent suivant qu'on envisage une réaction incomplète ou non, des mélanges x_1 et x_2 tels que $\delta = \delta_1 = \delta_2$ ou encore en égalant les expressions (1) et (2) :

$$\frac{Z}{x_1} = \frac{1-x_2}{x_2}, \qquad Z = x_1\frac{1-x_2}{x_2}.$$

En appliquant ce résultat au mélange renfermant le même nombre de moles de tributylgallium et d'amine ($x_1 = 0{,}50$) on obtient pour Z la valeur 0,33, ce qui conduit, pour ce qui est de la constante de formation, à $K = 8$.

Une étude plus rigoureuse peut être effectuée suivant le processus proposé par Mavel ([5]) en recherchant les valeurs numériques des paramètres δ_c et K qui, portées dans l'équation (1') conduisent à une courbe théorique en bon accord avec les données expérimentales.

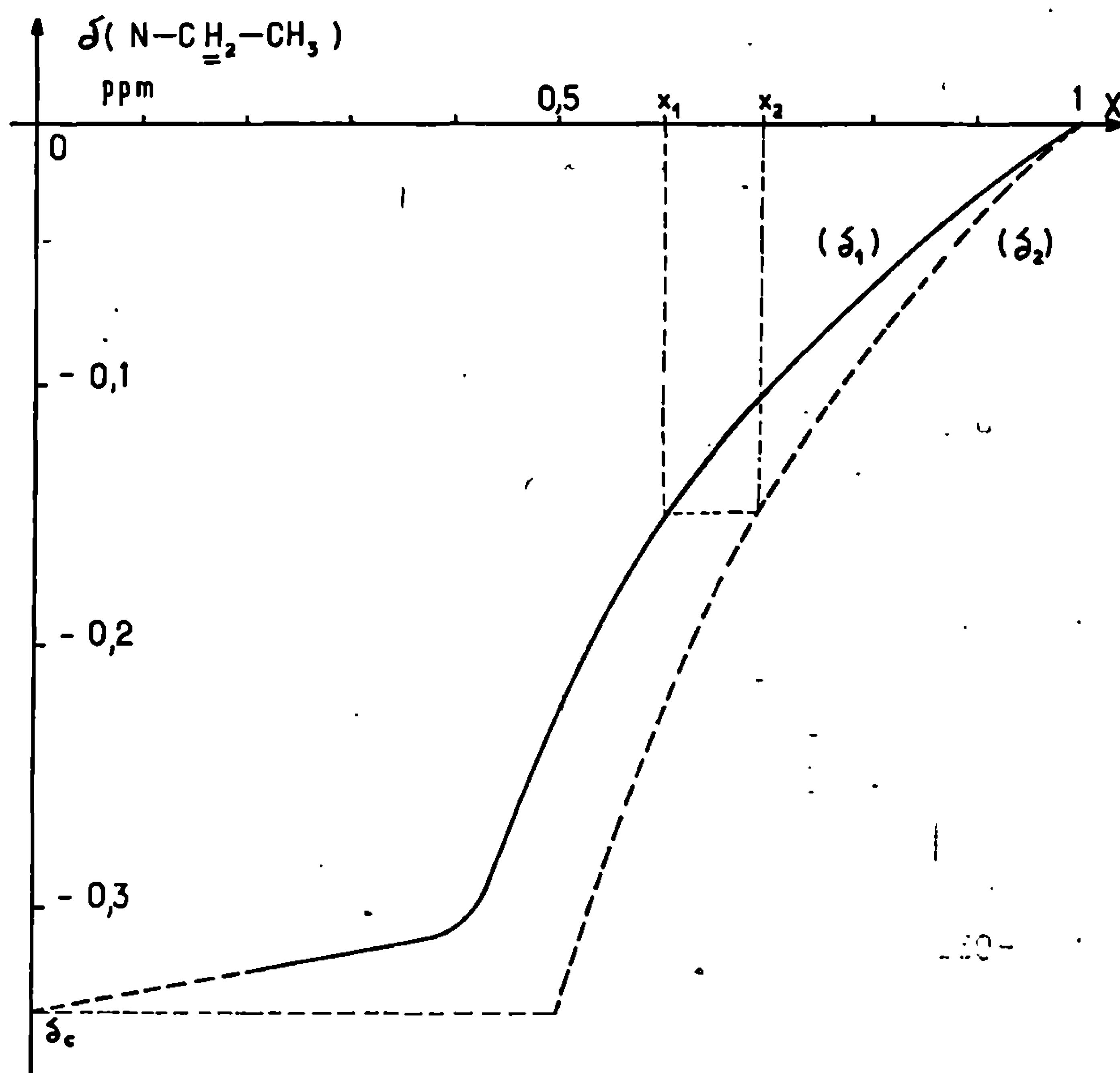


Fig. 1.

A titre d'exemple, nous avons représenté dans la figure 2 :

— d'une part, les points expérimentaux correspondant à des mélanges effectués à partir, soit de solution 1 M en $(C_4H_9)_3Ga$ et 2 M en $(C_2H_5)_3N$ (indiqués par des cercles), soit des solutions 2 M en $(C_4H_9)_3Ga$ et 1 M en $(C_2H_5)_3N$ (figurés par des triangles) — le solvant employé dans les deux cas étant le cyclohexane;

— d'autre part, quelques-unes des courbes théoriques obtenues en portant dans l'équation (1') diverses valeurs de K. On verrait que plusieurs jeux de valeurs sont susceptibles de convenir :

$\delta_c = -0,280$, K = 15 à 20,

$\delta_c = -0,300$, K = 7 à 15,

$\delta_c = -0,340$, K = 5 à 10.

En dépit de cette indétermination on peut conclure que la formation du composé $(C_2H_5)_3N.Ga(C_4H_9)_3$ n'intervient pas, dans les conditions utilisées, au terme d'une réaction complète.

Ce résultat n'est d'ailleurs pas incompatible avec celui que nous avons obtenu précédemment et à propos duquel nous avions déjà noté :

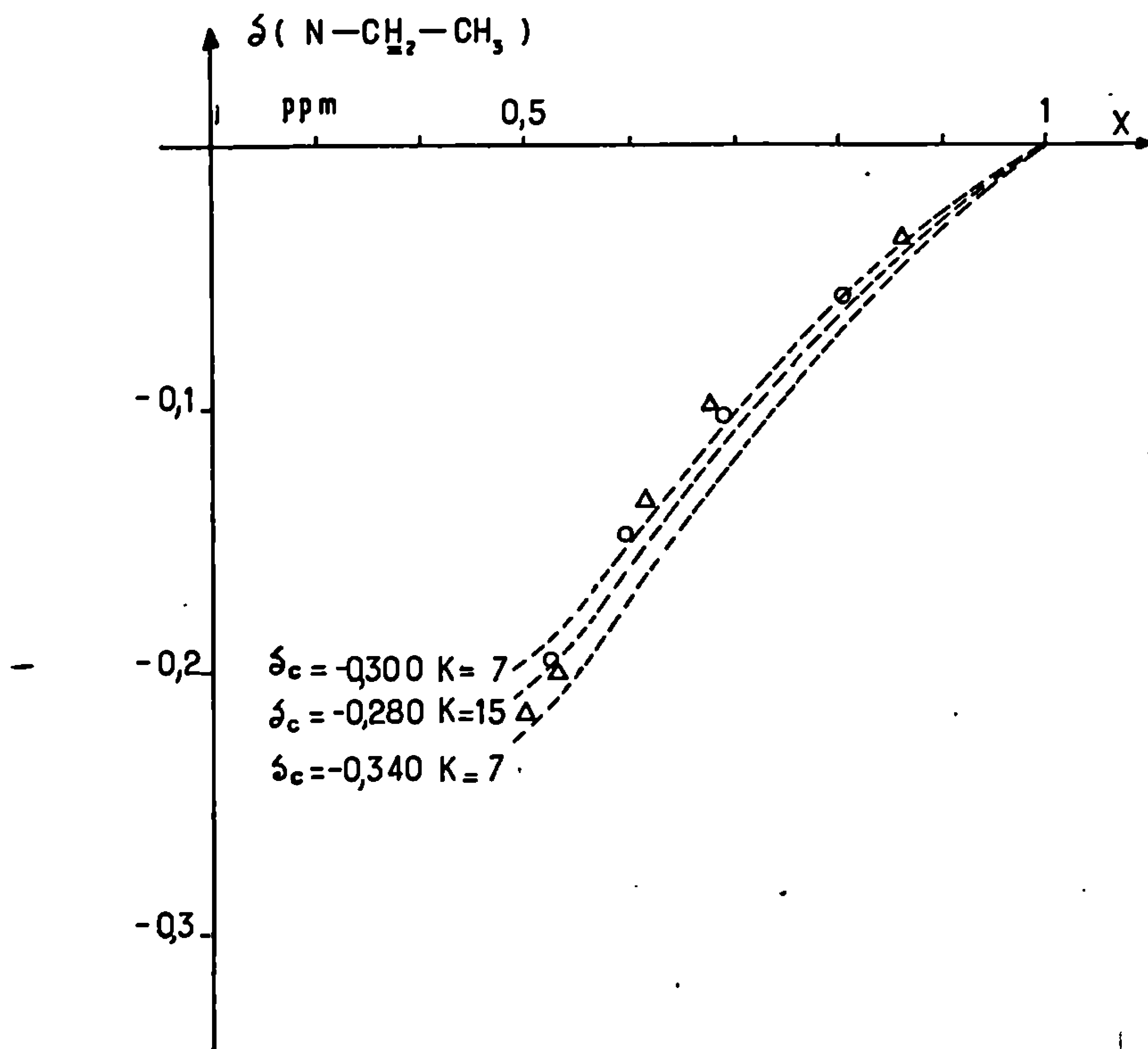


Fig. 2.

— d'une part, que la gamme relativement étroite de concentrations dans laquelle nous étions obligés d'opérer ne permet pas d'envisager des mélanges présentant un très gros excès de l'un des constituants, mélanges pour lesquels on pourrait éventuellement observer un déplacement plus significatif du maximum;

— d'autre part, que la forme aplatie des courbes d'écart traduisant en effet Faraday la formation du composé n'est pas favorable à une détermination précise de la position des maximums.

C'est ainsi qu'à une valeur de K égale à 10, c'est-à-dire à un mélange renfermant 70 % de molécules de $(C_2H_5)_3N.Ga(C_4H_9)_3$ non dissociées au lieu de 100 % correspondrait dans les conditions utilisées, un déplacement du maximum de l'ordre de 1 %, c'est-à-dire pratiquement inobservable.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le tributylgallium qui a été préparé suivant la méthode déjà décrite ([10]) et la triéthylamine ont été purifiés par distillation fractionnée au moment de l'emploi.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe opérant à 60,00 MHz. Les différentes solutions ont été préparées dans le cyclohéxane, celui-ci servant d'étalon interne.

Travail effectué dans le cadre de la R. C. P. n° 47 du C. N. R. S.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

([1]) J.-P. LAURENT, F. GALLAIS et R. HARAN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 565.
([2]) P. JOB, *Ann. Chim.*, (10), 9, 1928, p. 114.
([3]) C. M. HUGGINS, G. C. PIMENTEL et J. N. SHOOLERY, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1311.
([4]) H. S. GUTOWSKY et A. SAIKA, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1688.
([5]) G. MAVEL, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 37.
([6]) E. GORE et S. S. DANYLUK, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 89.
([7]) R. A. CRAIG et R. E. RICHARDS, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 1962.
([8]) N. N. GREENWOOD et T. S. SRIVASTAVA, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 703.
([9]) A. LEIB, M. T. EMERSON et J.-P. OLIVER, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1825.
([10]) R. HARAN et J.-P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3454.

(*Département de Chimie Inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le spectre Raman du diméthylacétylène.* Note (*) de MM. **Serge Sportouch** et **Robert Gaufrès**, transmise par M. Georges Champetier.

La comparaison des spectres de vibration en absorption (infrarouge) et en diffusion (Raman) d'une molécule ne peut être faite convenablement que lorsque ces spectres sont relatifs au même état physique. En particulier, les simultanéités d'activité des vibrations dans les deux spectres, prévues ou interdites par la théorie, ne peuvent être rigoureusement contrôlées que dans ces conditions, et plus précisément à l'état gazeux.

Les spectres de vibration du diméthylacétylène ont fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux [(1), (2)]. Une étude ancienne du spectre Raman à l'état gazeux (3) n'avait permis d'observer qu'une bande. De nombreux travaux théoriques ont été développés en raison de la rotation relative des groupements méthyles considérée comme libre (4). Bunker (5) a mis au point l'ensemble de ces travaux et prédit l'activité des vibrations de différentes espèces de symétrie classées selon le groupe $G^{\dagger}_{36}$ de Longuet-Higgins (6). Pour les mouvements de type parallèle, il y aurait une alternance d'activité, tandis que les vibrations perpendiculaires seraient simultanément actives en diffusion et en absorption.

Nous avons enregistré le spectre Raman du diméthylacétylène gazeux sous 0,5 atm avec une ouverture de fente de 5 cm^{-1} environ. L'état global de polarisation des bandes est déterminé par la méthode d'Edsall et Wilson. Les maximums observés sont donnés ci-après :

361 cm^{-1}, f, dp. — 376, f, dp. — 685, ff, ?. — 696, ff, ?. — 771; ff, ?. — 787, ff, ?. — 1 383, m, p. — 2 238, F, p. — 2 244, F, p. — 2 317, F, p. — 2 748, f, p. — 2 878, m, p. — 2 885, m, p. — 2 939, FF, p. — 2 996, ff, dp. — 3 014, ff, dp,

où ff : très faible, f : faible, m : moyenne, F : forte, FF : très forte, p : polarisée, dp : dépolarisée.

Nous discutons ces résultats et proposons une attribution en considérant que les fréquences fondamentales de cette molécule sont bien établies [(1), (2), (7), (8)].

Mouvements de type paralèlle. — En ce qui concerne les fréquences de déformation et d'étirement des C—H, nous trouvons des coïncidences quasi rigoureuses avec les fréquences observées dans l'infrarouge, soit 1 383 cm^{-1} pour 1 382 et 2 939 cm^{-1} pour 2 938 respectivement. Ces coïncidences s'expliquent par le fait que les interactions entre les vibrations des groupements méthyles sont négligeables; il ne s'agit pas de simultanéité d'activité mais de dégénérescence accidentelle présentée par les mouvements en phase et en opposition de phase.

Dans la région de l'étirement C—C symétrique, nous observons un ensemble de quatre bandes polarisées, d'intensités et de fréquences réparties d'une façon symétrique qui rappelle le spectre Raman de CO_2 dans la région des 1 300 cm^{-1}. Le premier harmonique de la fréquence de déformation « *trans* » du squelette, que nous trouvons à 368 cm^{-1} (*voir* plus loin), se trouve entre 696 et 771 cm^{-1} et l'on peut admettre une résonance de Fermi entre cet harmonique et l'étirement C—C symétrique dont la fréquence non perturbée serait située vers 735 cm^{-1}. Cette résonance est permise quel que soit le groupe de symétrie décrivant la molécule. Les deux bandes sensiblement moins intenses, situées de part et d'autre des précédentes à 685 et à 787 cm^{-1}, peuvent être considérées comme résultant aussi d'une résonance de Fermi entre les « bandes chaudes » correspondant aux bandes précédentes. La présence d'une fréquence basse (200 cm^{-1}) dans cette molécule suggère fortement cette éventualité.

Les autres bandes polarisées observées peuvent être attribuées à des harmoniques ou des résonances de Fermi, comme cela a déjà été proposé pour certaines d'entre elles ; dans la région de l'étirement C≡C, nous observons, outre le doublet de Fermi déjà connu, un épaulement à 2 238 cm^{-1}, qui peut être attribué à une « bande chaude »; la fréquence à 2 748 cm^{-1} est vraisemblablement l'harmonique de 1 383 cm^{-1}. Enfin dans la région des 2 800 cm^{-1} se trouvent les harmoniques des vibrations de rotation des groupements méthyles (rocking) dont l'intensité peut être exaltée par résonance avec la fréquence d'étirement C—H.

Mouvements de type perpendiculaire. — Un trait dominant est le petit nombre des bandes dépolarisées observées et la faiblesse de leurs intensités.

Selon Bunker (*loc. cit.*), on devrait observer des coïncidences en absorption et en diffusion, puisque les espèces E_{1d} et E_{2d} dans $G^{\dagger}_{36}$ sont actives dans les deux spectres. Ici encore les coïncidences éventuelles dans les régions des déformations et des étirements C—H ne peuvent être considérées comme significatives.

A 193 cm^{-1} où se trouve la fréquence de déformation « *cis* » du squelette [8], nous n'observons rien. En revanche, la fréquence de déformation « *trans* » dans la région de 370 cm^{-1} est observée : les sommets à 361 et 376 cm^{-1} sont les maximums des branches de rotation-vibration OP et RS : la molécule de diméthylacétylène, si l'on considère le rapport de ses moments principaux d'inertie, est très voisine d'une molécule linéaire; de ce fait, l'intensité de la branche Q d'une bande issue d'une vibration dégénérée est faible et les ailes de rotation sont prédominantes. Si l'on calcule le contour global de ces branches d'après Placzek [9], on trouve que, pour cette molécule, deux maximums sont à attendre de part et d'autre de ν_0; mais la résolution dont nous disposons ne permet pas de les séparer. Il est donc correct de n'observer qu'un

maximum sur chacune des ailes et la séparation de 15 cm^{-1} entre ces deux maximums est compatible avec les moments principaux d'inertie de la molécule et la température de l'expérience (50°C). Le centre de la bande est donc à 368 cm^{-1}. La détermination expérimentale exacte du contour permettrait de préciser si le moment d'inertie I_z qu'il faut prendre en considération est celui d'un ou de deux groupements méthyles, eu égard à la rotation interne libre.

On retrouve une suite de maximums analogues dans la région des étirements C—H (2 996 et 3 014 cm^{-1}). La différence de distance des maximums (18 cm^{-1} contre 15 dans la bande précédente) n'est pas significative, car cette bande apparaît sur le pied de la 2 939 cm^{-1} très intense. Le centre de cette bande, à 3 005 cm^{-1}, est très voisin de la fréquence observée dans l'infrarouge, corrigée par Bunker et Longuet-Higgins (10), soit 3 001 cm^{-1}, mais la coïncidence n'est pas significative.

Enfin nous n'observons ni la fréquence de déformation dégénérée C—H, ni la vibration de rotation des méthyles (rocking).

L'absence de coïncidences significatives dans les spectres d'absorption et de diffusion à l'état gazeux ne permet pas d'infirmer les idées de Bunker, alors que dans le spectre de diffusion des fréquences dégénérées, actives quel que soit le groupe de symétrie admis, ne sont pas observées.

(*) Séance du 5 août 1968.

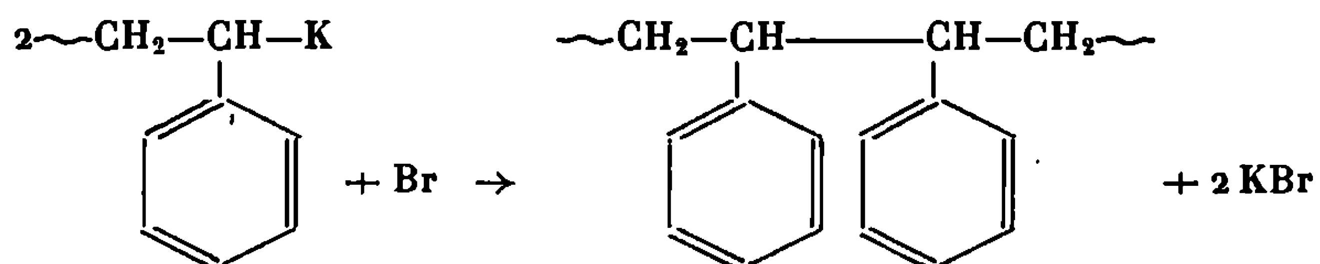
(1) I. M. MILLS et H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 226, 1954, p. 306; A, 228, 1955, p. 287.
(2) R. KOPELMAN, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1547.
(3) G. GLOCKLER et F. WALL, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 529.
(4) D. YOST, D. OSBORNE et C. GARNIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3492.
(5) P. BUNKER, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 718.
(6) H. C. LONGUET-HIGGINS, *Mol. Phys.*, 6, 1963, p. 445.
(7) B. CRAWFORD, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 555.
(8) F. MILLER, D. LEMMON et R. E. WITKOWSKI, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1709.
(9) G. PLACZEK, *Marx Handbuch der Radiologie*, vol. VI, 2e partie, p. 205, Leipzig, 1934.
(10) P. BUNKER et H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 280, 1964, p. 340.

(Laboratoire de Spectroscopie moléculaire de la Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la réaction de couplage de polystyrènes vivants par le brome.* Note (*) de Mme **Françoise Candau** et M. **Paul Rempp**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action de brome sur un polystyrène ω-carbanionique conduit selon les conditions expérimentales à une substitution ou à un couplage entraînant le doublement de la masse moléculaire.

Nous avons remarqué fortuitement que des traces d'halogènes introduites dans une solution de polystyrène « vivant » avaient pour effet d'augmenter sensiblement la masse moléculaire de ce polymère. Il pouvait s'agir d'une réaction de Würtz inversée, conduisant à la formation d'une liaison C—C aux dépens de deux liaisons carbone-métal terminales selon :



Richards [1] a publié récemment les résultats d'essais de couplage de polystyrène « vivant » par l'iode, essais qui avaient pour but, précisément, de créer sur une chaîne de polystyrène des enchaînements tête à tête plus fragiles. Il nous a paru cependant intéressant d'examiner cette réaction de plus près, sur des polystyrènes monocarbanioniques, en faisant varier la proportion de brome mise en jeu, et en caractérisant à chaque fois non seulement la masse moléculaire du polymère (par diffusion de la lumière), mais encore la courbe de répartition des masses telle qu'elle ressort de l'étude par chromatographie sur gel réticulé (GPC) des produits obtenus.

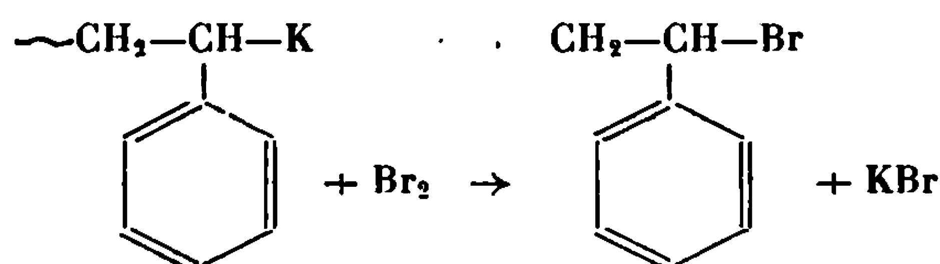
Une première série d'expériences a été réalisée de la façon suivante : une solution de polystyrène anionique monofonctionnel dans le THF (promoteur : cumylpotassium) ou dans le toluène (promoteur : sec-butyllithium) est traitée à basse température (— 50°C) par une solution diluée de brome dans le THF, ajoutée goutte à goutte jusqu'à décoloration du milieu réactionnel. Le polymère est ensuite précipité, filtré et séché, et sa masse moléculaire est comparée à celle du polystyrène initial, dont une prise d'essai avait été soumise à une désactivation protonique. Les résultats sont portés au tableau I.

Les chromatogrammes relatifs à ces échantillons font tous apparaître la présence de deux constituants homologues dont les masses moléculaires sont dans le rapport 1 : 2. Les proportions de ces constituants peuvent être déterminées planimétriquement et la masse moléculaire moyenne de l'échantillon en résulte. Les valeurs ainsi calculées sont en excellent accord avec les valeurs mesurées par diffusion de la lumière.

TABLEAU I.

N°	Solvant.	M_ω initiale.	M_ω finale.	% dimérisation (GPC).	M calculée (GPC).
1742	THF............	6 300	–	>90	13 000
1754	THF............	16 000	25 500	57	25 200
1755	Toluène.........	23 000	31 000	24	20 900

Une deuxième série d'expériences a été effectuée selon la même méthode générale, mais en ajoutant en une fois un excès de brome, en solution dans le THF. En opérant ainsi, on peut espérer que la substitution du brome au métal alcalin l'emporte sur la réaction de couplage.



Les résultats des mesures effectuées sur les produits obtenus sont réunis au tableau II.

TABLEAU II.

N°	Solvant.	M_ω initiale.	M_ω finale.	% dimérisation (GPC).	M calculée (GPC).
1758	Toluène.........	2 400	3 050	25	3 050
1759	THF............	31 000	33 000	5	32 600

Ici encore l'accord entre les valeurs calculées et mesurées de la masse moléculaire est excellent.

Des résultats relatés dans la présente Note on peut tirer les conclusions suivantes :

1° En milieu THF la réaction peut être orientée de façon satisfaisante. Lorsqu'un excès de brome est présent, la réaction de substitution se produit presque quantitativement. Si l'addition du brome est lente, la réaction de couplage prend le pas sur la substitution. Ceci nous conduit à admettre que la réaction d'une chaîne ω-bromée sur une chaîne ω-métallée est lente, mais qu'elle conduit préférentiellement au couplage.

2° En milieu toluène, par contre, la vitesse d'addition du brome ne joue pas un rôle déterminant dans le déroulement de la réaction : le couplage affecte environ 25 % des molécules. Cela peut tenir à deux raisons : ou bien la vitesse de couplage est encore plus faible qu'en milieu THF, ou bien une réaction d'élimination de HBr vient concurrencer la réaction de couplage attendue. La constance du pourcentage de dimérisation en milieu toluène, et les résultats de dosage de brome qui font apparaître un défaut d'halogène dans le polymère (1758 : 1,7 % Br au lieu de 2,6 %, taux calculé pour 75 % de substitution) constituent des arguments en faveur de la seconde hypothèse.

On peut constater enfin que la technique de chromatographie liquide sur gel réticulé apporte une aide efficace à une telle étude de mécanisme de réaction entre macromolécules. La détermination de la fraction du polymère qui a subi le couplage peut ainsi s'effectuer avec une précision satisfaisante.

Mlle Grubisic nous a aidés pour ce travail.

(*) Séance du 5 août 1968.

(1) D. H. Richards et D. A. Salter, *Polymer*, 8, 1967, p. 139.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S.,
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Mise en évidence de très hauts polymères cristallisables dans les solutions d'acide antimonique.* Note (*) de MM. **Jean Lefebvre** et **Jean Lemerle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le vieillissement de l'acide antimonique en solution aqueuse a été étudié par diffusion de la lumière. A partir de solutions limpides sont isolés par centrifugation de très hauts polymères. La réactivité chimique du mélange non fractionné est fonction de la proportion de ceux-ci.

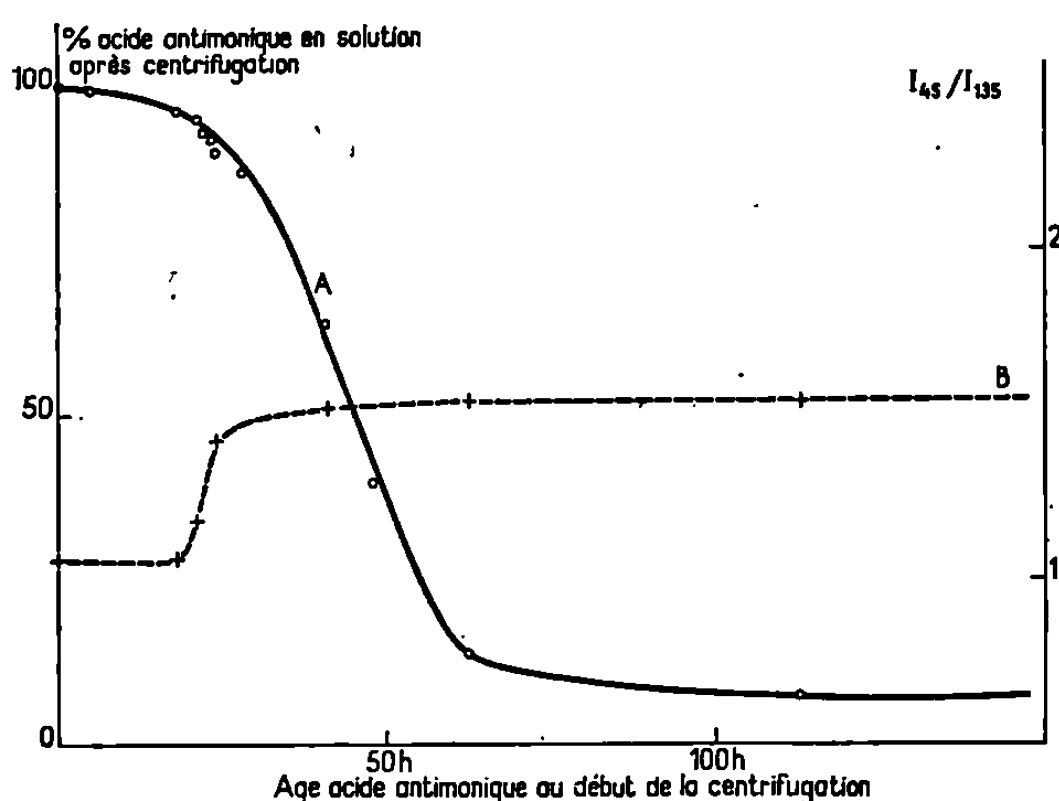
Une précédente étude [1] de l'évolution de l'acide antimonique (concentration : 0,1 M; température : 25°C) a mis en évidence deux périodes successives dans la maturation de ce produit. Durant 24 h, la réactivité chimique ne varie qu'assez peu puis elle subit une diminution progressive et importante de 24 à 60 h. Le produit solide isolé par évaporation est amorphe dans la première période et possède une structure cristalline dans la seconde.

L'évolution de l'acide antimonique (C = 0,1 M; t = 25°C) a été suivie par diffusion de la lumière. Celui-ci est préparé par échange dans une résine cationique « Dowex 50 WX_2 » [2]. Il est aussitôt dépoussiéré par filtration sur « Millipores ». L'intensité de la lumière diffusée est mesurée dans un photogoniodiffusomètre « F. I. C. A. ». On observe une polymérisation continue de l'acide antimonique et ceci dès sa préparation. Une opalescence apparaît vers 24 h, ce qui limite la durée des mesures de diffusion de la lumière, l'absorption de la solution devenant importante. Cette opalescence est due à une insolubilisation du polymère formé. Les mesures de viscosité confirment que, à partir de l'opalescence (24 h), la solution devient hétérogène. Comme la polymérisation est continue au cours de l'évolution alors que la réactivité chimique ne subit une variation notable qu'après 24 h, le vieillissement de l'acide antimonique pourrait être un processus en deux étapes, la première donnant un polymère de même réactivité que l'espèce initiale et la seconde transformant celui-ci en une espèce de moindre réactivité. La centrifugation à 15 000 tr/mn (20 000 g) pendant 1 h dans une pirouette *Phywe*, d'acide antimonique à diverses époques de l'évolution met en évidence plusieurs propriétés qui infirment cette hypothèse :

1° La centrifugation permet d'éliminer des solutions ou des suspensions toutes les espèces à haute masse moléculaire car, après cette opération, l'intensité de la lumière diffusée est fortement abaissée et ramenée à la valeur correspondant à un acide antimonique jeune. La concentration de l'acide antimonique contenu dans la solution surnageante ne varie que de quelques pour-cent quand la centrifugation a lieu dans les premières 24 h. Elle diminue progressivement pour tendre vers 2.10^{-4} M quand la centrifugation a lieu à un temps de maturation plus grand.

La variation la plus importante a lieu entre 24 et 60 h (courbe A). Cette courbe est comparable à celle représentant la réactivité chimique de l'acide antimonique au cours du vieillissement ([1]).

2° Le fractionnement des solutions limpides (âge : 0 à 24 h) présente des particularités intéressantes. Par centrifugation, on isole dans le fond du tube un dépôt gélatineux translucide qui se dessèche en poudre blanche dès qu'on l'étale. Récupéré encore humide et dissous dans un volume d'eau identique au volume initial de solution, il est étudié par diffusion de la lumière. Il se comporte pratiquement comme l'acide antimonique non centrifugé et de même âge. D'autre part, la solution surnageante prélevée dès l'arrêt de la centrifugeuse est également étudiée par diffusion



de la lumière. L'intensité de la lumière diffusée est identique à celle relative à un acide antimonique jeune et n'ayant été soumis à aucun champ de pesanteur, quel que soit l'âge de l'acide antimonique au moment de la centrifugation. De ces deux essais complémentaires il résulte clairement que la centrifugation élimine de la solution des hauts polymères solubles (degré de polymérisation $> 10^5$). Bien que dans les solutions limpides ils ne soient présents qu'en faible proportion (quelques pour-cent en poids de l'acide antimonique total), ce sont eux qui causent l'essentiel de la diffusion de la lumière. Par ailleurs, l'acide antimonique qui reste en solution après centrifugation a un degré de polymérisation relativement faible (60 à 100) et variant peu avec le temps, du moins dans les premières 24 h ([3]).

3° L'examen aux rayons X montre également que les hauts polymères précédents diffèrent nettement de l'acide antimonique peu polymérisé. Le produit isolé au fond du tube de centrifugation possède une structure cristalline, alors que la solution surnageante, contenant la majeure partie de l'acide antimonique, donne après évaporation à basse température,

un solide ne produisant aucune raie de diffraction X. Quand la centrifugation a lieu à une époque de plus en plus tardive de l'évolution, les spectres de rayons X du produit isolé au fond du tube ont leurs raies qui s'affinent. Ceci est dû vraisemblablement à l'augmentation de la taille des cristallites. La solution non fractionnée donne, dans les premières 24 h, après évaporation à basse température, un corps « amorphe » [1]. Ceci est dû au fait que les hauts polymères sont en très faible quantité dans le solide et donc trop dilués.

4° Le produit centrifugé des solutions limpides a également été étudié du point de vue réactivité chimique par des méthodes analogues à celles utilisées dans le cas du vieillissement des solutions non fractionnées [1]. Bien qu'il soit formé dans les premiers temps de l'évolution, sa réactivité est analogue à celle d'un acide antimonique très âgé. Ces propriétés ne sont pas perceptibles avant 24 h sur les solutions non fractionnées [1] à cause de la faible proportion d'acide antimonique hautement polymérisé. Ainsi le vieillissement de l'acide antimonique ne doit pas être considéré comme un processus en deux étapes mais comme une polymérisation continue conduisant très rapidement à des hauts polymères cristallisables.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) S. Cahuzac et J. Lefebvre (à paraître).

(2) J. Lefebvre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5575.

(3) Une augmentation brusque du rapport de dissymétrie l_{45}/l_{135} après centrifugation se produit lorsque celle-ci a lieu vers 24 h après la préparation (courbe B). Ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque la concentration en acide antimonique peu polymérisé diminue de façon importante, les polymères non déposés par le champ de pesanteur grossissent eux aussi d'une façon sensible.

(Laboratoire de Chimie III, Faculté des Sciences 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Insertion de l'hémipentoxyde d'azote dans le graphite.* Note (*) de MM. **Hervé Fuzellier** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

Le graphite absorbe la vapeur d'hemipentoxyde d'azote en donnant des composés d'insertion de formule générale $C_{8n}N_2O_5$ appartenant aux stades $n = 2$, 3 et 4. La période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ peut être formulée

$$I_c = 7{,}80\ \text{Å} + (n-1)3{,}35\ \text{Å}.$$

L'acide nitrique est le seul acide minéral capable de s'insérer dans le graphite en l'absence de tout autre réactif [(1), (2)]. Les isothermes de sorption-désorption tracées par Coutarel (3) indiquent l'existence de composés de formules $C_{16}HNO_3$ et $C_{12,5}HNO_3$ appartenant tous deux au deuxième stade.

Selon Rudorff (1) le mélange $HNO_3 + N_2O_5$ permettrait de préparer des composés d'insertion plus riches appartenant au premier stade.

D'autre part, Henig (4) a décrit des composés $C_9N_2O_5$ et $C_{12}N_2O_5$ obtenus en faisant passer sur du graphite un courant gazeux chargé de vapeurs d'anhydride azotique.

Nous avons repris l'étude du système graphite-N_2O_5 dans le cadre de recherches d'ensemble sur les composés graphite-oxydes (5).

Du graphite naturel de Ceylan purifié par traitement au chlore est mis en présence de la vapeur saturante de N_2O_5 provenant de la déshydratation d'acide nitrique à 100 % par de l'anhydride phosphorique (6). Les gains de poids sont mesurés à l'aide d'une balance Mac Bain. On obtient à 0°C un produit noir de formule $C_{16}N_2O_5$. Nous avons représenté ci-dessous une courbe isobare de désorption tracée à $T = 0°C$ ($P_{N_2O_5} \# 55$ torr). Le nombre de molécules de N_2O_5 insérées rapporté à 100 atomes de carbone est porté en fonction de la différence de température entre le graphite et l'oxyde. On observe une succession de paliers correspondant à des composés de formule générale $C_{8n}N_2O_5$.

La courbe isobare correspondante effectuée avec un cylindre de pyrographite dont l'axe de révolution est parallèle à l'axe $\vec{c}$ permet d'observer une série de paliers de dilatation relative. Ces résultats et les diagrammes de Debye-Scherrer (raie Co K_α) des phases $C_{8n}N_2O_5$ montrent que ce sont des composés d'insertion appartenant au stade n et de période d'identité selon l'axe $\vec{c}$, $I_c = 7{,}80\ \text{Å} + (n-1)\ 3{,}35\ \text{Å}$.

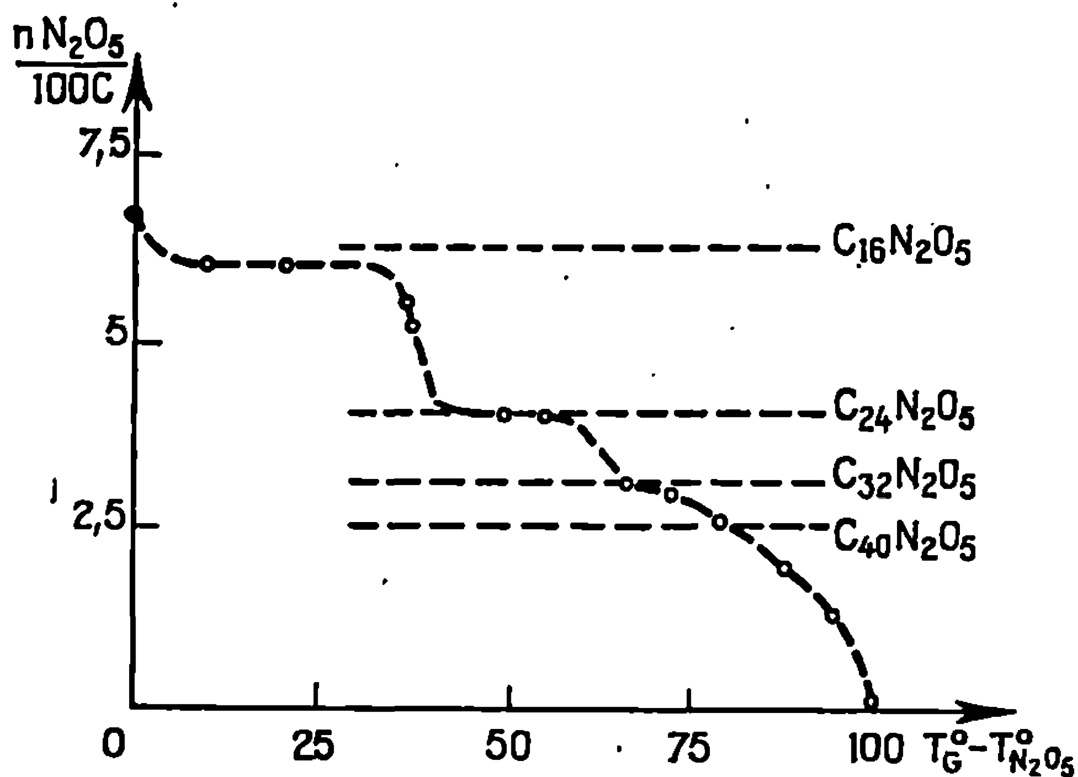
Les distances intéreticulaires mesurées peuvent être indexées dans des réseaux orthorhombiques de paramètres

$$a_0 = 4{,}90\ \text{Å}, \qquad b_0 = 8{,}50\ \text{Å}.$$

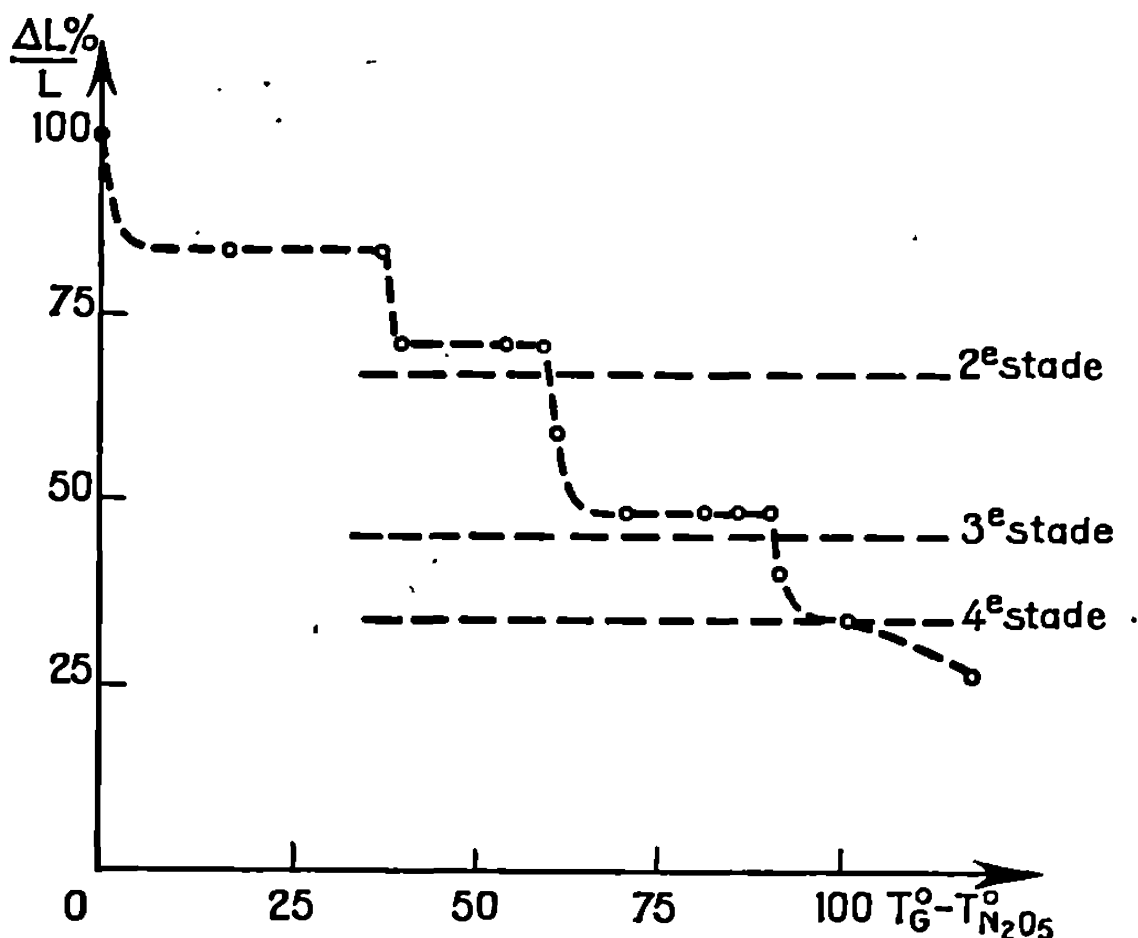
$C_0 = n I_c$ pour les stades d'indice pair,

ou

$C_0 = 2n I_c$ pour les stades d'indice impair.



(1)



(2)

Courbes isobares de désorption du système graphite-N_2O_5.

(1) Graphite naturel de Ceylan.

(2) Pyrographite.

Les produits préparés par Hennig semblent appartenir en fait au système ternaire graphite-N_2O_5—HNO_3. En effet, l'action sur le graphite de la vapeur du mélange, $HNO_3 + N_2O_5$ en excès, nous a permis de retrouver les gains de poids correspondant aux formules $C_9N_2O_5$ et $C_{12}N_2O_5$, mais le rapport HNO_3/N_2O_5 dans ces produits, n'a pu être encore précisé. La phase la plus riche, de couleur bleu acier, appartient au premier stade.

Il est remarquable que l'action sur le graphite de l'anhydride ou de l'acide nitrique seuls ne permet de préparer que des composés d'insertion du deuxième stade dont l'écartement des feuillets graphitiques est très voisin (7,80 et 7,84 Å) tandis que celle du mélange $HNO_3 + N_2O_5$ conduit à un composé du premier stade.

Nous poursuivons actuellement l'étude méthodique de ce système ternaire graphite-HNO_3—N_2O_5.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) R. RUDORFF et V. HOFMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 236, 1938, p. 6.
(2) A. R. UBBELOHDE, *Carbon*, 6, n° 2, 1968, p. 177.
(3) L. COUTAREL, *Thèse 3e cycle*, Paris, juin 1964.
(4) G. HENNIG, *Nucl. Se. Eng.*, 21, 1965, p. 34.
(5) H. FUZELLIER, *Thèse 3e cycle*, Nancy, juillet 1967.
(6) L. HACKSPILL et J. BESSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, n° 16, 1949, p. 479.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du solide, associé au C. N. R. S. n° 26, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et la structure des silicates basiques de cobalt et de magnésium du type talc et antigorite.* Note (*) de MM. JEAN-ALAIN DALMON et GUY-ANTONIN MARTIN, transmise par M. Marcel Prettre.

La synthèse des silicates basiques de magnésium a été réalisée en particulier par Kalousek et Mui [1], Noll [2], Roy et Roy [3], J. Longuet [4] et Strese et Hoffmann [5]. Les produits obtenus sont en général assez bien cristallisés. Il n'en est pas de même des silicates basiques de cobalt, dont la synthèse semble plus délicate : Feitknecht [5] a obtenu un mélange d'hydroxyde de cobalt et de silicate du type antigorite, en chauffant le bromure basique de cobalt en tube scellé. Longuet [4] a préparé le silicate du type antigorite pur en remplaçant le bromure basique par l'hydroxyde fraîchement précipité. La structure n'a pas été proposée. Noll et coll. [6] ont obtenu un silicate du type antigorite mal cristallisé par traitement hydrothermique d'un coprécipité de $CoSO_4$ et de silicate de sodium en présence de NaOH. Roy et Roy [3] n'ont abouti à aucun résultat pour le système $CoO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$. Enfin, Pistorius [7] a préparé le silicate basique du type talc, en soumettant à un traitement hydrothermique un coprécipité obtenu par addition de $CoSO_4$ et de silicate de sodium. Le composé a une structure monoclinique.

Cependant, chacune de ces synthèses se fait en présence d'ions sodium et d'anions divers, qui restent fortement adsorbés et qui peuvent perturber la cristallisation. L'un de nous, Imelik et Prettre ont mis au point une méthode [8] qui a permis de préparer, soit l'antigorite, soit le talc (ou montmorillonite) de nickel bien cristallisés, contenant un minimum d'impuretés et nous l'avons appliquée à la synthèse des silicates basiques de cobalt et de magnésium.

$Co(OH)_2$ et $Mg(OH)_2$ utilisés ont une surface BET de 41 et 53 m^2/g et contiennent respectivement 0,025 et 0,01 % de sodium. Ils ont été mélangés à l'aérosil (Degussa, 230 m^2/g) dans des proportions stœchiométriques, et soumis à un traitement hydrothermique d'une semaine à 350°C, exception faite de la préparation de l'antigorite de cobalt, où la température était de 300°C. Les silicates de cobalt ont été préparés sous atmosphère d'azote. Les réactions sont totales, et chaque fois que la stœchiométrie des produits de départ est bien respectée, on n'obtient pas de mélange des silicates. Les composés sont relativement bien cristallisés, leurs distances interréticulaires en angströms ainsi que les intensités diffractées obtenues par la méthode de Debye-Scherrer sont résumées dans les tableaux I et II.

Les distances interréticulaires observées permettent de faire l'hypothèse que la structure des quatre composés est orthorhombique. Les paramètres (en Å) de la maille sont portés dans le tableau III, où l'on peut les comparer à ceux des silicates basiques de nickel ([8]).

TABLEAU I.

$Co_3(OH)_4Si_2O_5$.

d_{obs}.	d_{calc}.	h, k, l.	I.	Valeurs de J. Longuet.
7,26	7,20	0 0 1	97	7,26
4,61	4,61 4,63	0 2 0 1 1 0	27	4,67
3,60	3,60	0 0 2	52	3,61
2,85	2,84 2,84	1 1 2 0 2 2	ε	2,86
2,68	2,68 2,67	2 0 0 1 3 0	22	–
2,52	2,512 2,507	2 0 1 1 2 2	100	2,54
2,13	2,13 2,13	1 1 3 0 2 3	28	2,16
1,780	1,785 1,785	3 0 0 1 3 3	8	1,78
1,558	1,545 1,545	3 3 0 2 3 3	45	1,52
1,536	1,536	0 6 0		
1,436	1,440 1,433	0 0 5 3 0 3	ε	1,43
1,327	1,326 1,318	4 1 0 4 0 1	20	–
1,019	1,028 1,024	0 0 7 0 9 0	ε	–
0,894	0,893 0,900	6 0 0 0 0 8	ε	–

$Co_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$.

d_{obs}.	d_{calc}.	h, k, l.	I.	Valeurs de Pistorius.
9,47	9,45	0 0 1	100	9,52
–	–	–	–	4,72
4,58	4,585 4,589	0 2 0 1 1 0	60	4,58
3,15	3,15	0 0 3	30	3,15
2,65	2,65 2,647	2 0 0 1 3 0	8	2,64
2,54	2,545 2,551	2 1 0 2 0 1	76	–
2,285	2,287	0 1 4	17	2,262
1,726	1,735 1,736	3 1 0 3 0 1	12	–
1,579	1,575	0 0 6	5	1,575
1,529	1,529 1,528	3 3 0 0 6 0	30	1,529
1,323	1,325	4 0 0	11	–
1,294	1,298 1,283	4 1 1 3 3 4	6	–
1,264	1,263 1,261	4 1 2 4 2 1		

Les distances interréticulaires calculées à partir de ces mailles (tableaux I et II) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Les diagrammes de diffraction X des silicates basiques de magnésium que nous avons obtenus concordent bien avec ceux de Noll, cependant le degré de cristallisation de nos préparations est plus grand. Les paramètres du silicate basique de magnésium $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$ sont voisins de ceux des composés naturels de même formule ([9]) et en particulier de ceux de la lizardite ($a = 5{,}31$ Å, $b = 9{,}2$ Å et $c = 7{,}31$ Å). Les diagrammes

de diffraction de nos silicates basiques de cobalt concordent assez bien avec ceux de J. Longuet et de Pistorius. Les paramètres du talc de cobalt sont voisins de ceux de Pistorius ($c_0 \sin\beta = 5{,}29$ Å, $b_0 = 9{,}17$ Å, $a_0 \sin\beta = 9{,}45$ Å). Cependant la structure du composé obtenu par notre

TABLEAU II.

$Mg_3(OH)_4Si_2O_5$.

d_{obs}.	d_{calc}.	k, h, l,	I.	Valeurs de Noll.
7,28	7,28	0 0 1	53	7,45
4,54	4,54	1 1 0	100	4,53
3,64	3,64	0 0 2	33	3,67
3,36	3,39	0 1 2	ε	–
2,62	2,62	2 0 0	33	2,58
2,53	2,52	2 1 0		–
2,45	2,46 2,43	2 0 1 0 0 3	33	2,44
2,275	2,27	2 2 0	8	–
2,20	2,21	1 0 3	ε	–
2,09	2,12 2,07	1 1 3 2 1 2	14	2,08
1,904	1,93	2 2 2	ε	–
1,823	1,82	0 0 4	10	–
1,745	1,745	3 0 0	14	1,71
1,531	1,531 1,531	0 6 0 3 3 0	45	1,53
1,501	1,502	0 6 1		–
1,464	1,473	2 1 4	ε	–
1,314	1,315 1,310	2 6 0 4 0 0	20	1,31

$Mg_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$.

d_{obs}.	d_{calc}.	h, k, l.	I.	Valeurs de Noll.
9,32	9,33	0 0 1	54	9,82
4,66	4,66	0 0 2	3.	–
4,55	4,55 4,56	0 2 0 1 1 0	100	4,59
3,11	3,11	0 0 3	38	3,15
2,61	2,62 2,63	1 3 0 2 0 0	15	2,63
2,48	2,53 2,44	2 0 1 2 1 1	42	2,489
2,21	2,21	2 2 1	23	2,21
2,09	2,08	1 0 4		2,10
1,875	1,86 1,885	1 4 1 1 1 4	6	1,876
1,726	1,725 1,723	3 1 0 3 0 1	18	1,731
1,668	1,66	1 1 5		1,689
1,524	1,52 1,52	3 3 0 0 6 0	26	1,529
1,392	1,39 1,395	2 4 4 4 5 0	5	–
1,317	1,315	4 0 0	22	1,32

méthode est orthorhombique et non monoclinique (nous n'observons pas la raie correspondant à la distance de 4,72 Å).

TABLEAU III.

	Antigorite.			Talc.		
	Co.	Mg.	Ni.	Co.	Mg.	Ni.
a	5,36	5,24	5,29	5,30	5,26	5,27
b	9,22	9,19	9,14	9,17	9,10	9,05
c	7,20	7,28	7,23	9,45	9,33	9,34

En conclusion, la méthode que nous avions proposée pour préparer, soit l'antigorite, soit le talc de nickel, convient également pour les silicates basiques de cobalt et de magnésium. Les produits obtenus, plus purs, sont mieux cristallisés que ceux qui avaient été préparés jusque-là. De plus, l'un d'eux cristallise dans un système différent.

(*) Séance du 12 août 1968.

(1) G. L. KALOUSEK et D. MUI, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 37, 1954, p. 38-41.
(2) W. NOLL, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 261, 1950, p. 1-25.
(3) D. M. ROY et R. ROY, *Ann. Min.*, 39, 1954, p. 957.
(4) J. LONGUET, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 869.
(5) W. FEITKNECHT et A. BERGER, *Helv. Chim. Acta*, 25, 1942, p. 1543.
(6) W. NOLL, H. KIRCHER et W. SYBERTZ, *Beitr. Miner. Petrogr.*, 7, 1960, p. 230.
(7) C. PISTORIUS, *Neues Jahrs. Mineral. Mh.*, 2-3, 1963, p. 30.
(8) G. A. MARTIN, B. IMELIK et M. PRETTRE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1536.
(9) W. EITEL, *Silicate Sciences*, Academic Press, 1, 1964, p. 144.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de γ L-glutamates de benzyle substitués.*
Note de Mme **Marie-Henriette Loucheux** et M. **Jacques Parrod**, transmise par M. Georges Champetier.

Plusieurs L-glutamates de benzyle substitués en *para* ont été préparés par action de l'halogénure de benzyle correspondant sur le sel de sodium du complexe cuivrique de l'acide L-glutamique, en milieu diméthylformamide-eau. L'élimination du cuivre se fait par traitement à l'éthylène diamine tétracétate de sodium. La méthode de préparation est très générale et peut, en particulier, être étendue aux cas d'halogénures dont les propriétés électrophiles sont moins accusées que celles des halogénures de benzyle.

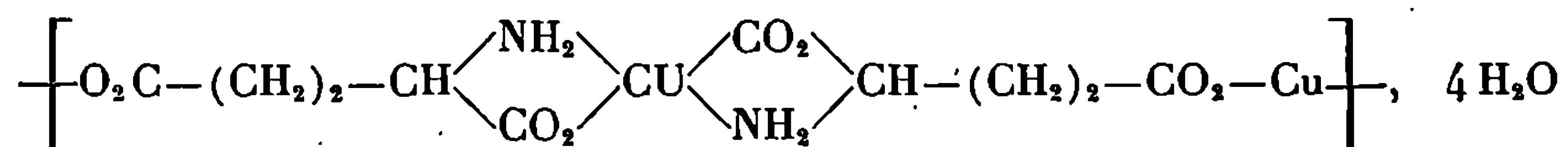
En vue de préparer des polypeptides et copolypeptides nouveaux nous avons commencé par estérifier de façon sélective la fonction acide située en γ de l'acide L-glutamique. Les esters obtenus pourront de plus, être utilisés comme intermédiaires dans les synthèses peptidiques.

La méthode de synthèse employée ([1]) consiste à faire réagir sur le sel de sodium du complexe cuivrique de l'acide glutamique un halogénure de benzyle; le cuivre est ensuite éliminé en traitant le produit formé par une solution du sel de sodium de l'acide éthylène-diamine-tétracétique à pH 4,5 à l'ébullition; l'ester acide précipite par refroidissement. Bien que l'hydrolyse des halogénures de benzyle ait lieu en même temps que la réaction d'estérification et que cette hydrolyse soit d'autant plus aisée que les substituants en para ont une plus forte électronégativité, nous avons pu obtenir les glutamates de *p*-fluoro, *p*-chloro, *p*-bromo, *p*-nitrile benzyle. Nous avons préparé également les glutamates de triméthyl-2.4.6 benzyle et de *p*-méthyl-benzyle; cette dernière substance a été décrite ailleurs ([2]) au moment où nous rédigions cette Note; la première a été également déjà signalée ([1]); mais dans les deux cas nous n'avons pas retrouvé pour les constantes physiques les valeurs données par les auteurs. Certains détails techniques sont indiqués ci-dessous.

1. Sel de sodium du complexe cuivrique de l'acide glutamique. — Sa préparation se fait en deux étapes :

a. Sel cuivrique du complexe. — Par addition, en une seule fois, d'acétate cuivrique sous forme pulvérulente, en quantité stœchiométrique, à une solution aqueuse d'acide glutamique à ébullition; le complexe, bleu turquoise, insoluble même à chaud, précipite, avec un rendement de 95 %, en 15 mn.

Ce produit est très hygroscopique; desséché à poids constant, 24 h à 45°C sous 0,1 mm de mercure il retient encore un peu d'eau; les résultats de l'analyse élémentaire correspondent en effet à la formule :



$$\left[-O_2C-(CH_2)_2-CH\begin{matrix}NH_2\\CO_2\end{matrix}Cu\begin{matrix}CO_2\\NH_2\end{matrix}CH-(CH_2)_2-CO_2-Cu- \right],\ 4\,H_2O$$

$C_{10}H_{22}N_2O_{12}Cu$: calculé %, C 24,6; H 4,5; N 5,7; trouvé %, C 24,6; H 4,6; N 5,6.

b. Sel de sodium du complexe. — Nous avons appliqué la méthode de Ledger et Stewart ([1]) qui consiste à faire réagir le composé précédent sur le glutamate disodique à température ordinaire. Le produit attendu, bleu, est précipité par l'alcool. Le rendement est de 98 % pour une durée de réaction de 2 h. Le spectre d'absorption visible de ce produit en solution aqueuse présente la large bande caractéristique des complexes du cuivre ([3]) dont le maximum est à 620 nm ($\varepsilon_{620} = 54{,}0$).

Analyse élémentaire. — $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2Cu$: calculé %, C 30; H 3,5; N 7; trouvé %, C 29,4; H 3,8; N 6,8.

TABLEAU I.

Glutamate de	N° d'ordre.	Halogénure. utilisé.	T° de la réaction (°C).	Durée de la réaction (h).	Rdt (%).
p-fluorobenzyle	1	Bromure	37	12	20
p-chlorobenzyle	2	Chlorure en présence de INa	37	24	24
p-bromobenzyle	3	Bromure	37	30	27
p-nitrilebenzyle	4	»	37	24	35
p-méthylbenzyle	5	»	37	48	23
2.4.6-triméthylbenzyle	6	Chlorure en présence de INa	Ambiante	24	20

2. Glutamates de benzyle substitués. — Dans le tableau I sont rassemblées les différentes données expérimentales. L'halogénure de benzyle dissous dans le diméthylformamide (c = 1 mole) et le complexe dissous dans l'eau (c = 0,5 mole), sont mélangés en proportions stœchiométriques. Le produit de la réaction est légèrement soluble dans le diméthylformamide, il est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants.

Les rendements exprimés par rapport à l'halogénure mis en œuvre, portent sur les esters qui cristallisent par refroidissement de la solution contenant l'éthylène diamine tétracétate de sodium après complexation du cuivre par ce dernier. Une vérification de la pureté des acides-esters ainsi obtenus, recristallisés ensuite dans l'eau, a été effectuée par chromatographie ascendante, en employant, pour chacun, deux mélanges solvants successifs : pyridine-eau (65 : 35), acide acétique-pyridine-eau (35 : 50 : 15). Dans tous les cas on n'observe qu'une seule tache.

Dans le tableau II sont groupés les résultats d'analyse, les points de fusion et les pouvoirs rotatoires spécifiques.

Les procédés qui viennent d'être décrits sont applicables aux dérivés ortho et méta de chlorure de benzyle aussi bien qu'aux dérivés para que nous avons utilisés. De plus, nous avons réussi à préparer un ester glutamique en utilisant un halogénure moins électrophile qu'un halogénure de benzyle : l'α-bromoéthyl-benzène.

Analyse élémentaire. — $C_{13}H_{17}NO_4$, F 216°C : calculé %, C 62,1; H 6,8; N 5,6; trouvé %, C 62,2; H 6,8; N 5,5.

TABLEAU II.

N°		Analyse élémentaire. C (%).	H (%).	N (%).	F (C°).	D (± 0,5 dans l'acide acétique).	C.
1	Calculé	56,5	5,5	5,5	179	18,0	0,8
	Trouvé	56,0	5,6	5,2			
2	Calculé	53,0	5,2	5,2	176	18,0	0,9
	Trouvé	52,9	5,2	5,2			
3	Calculé	45,6	4,5	4,4	187	16,1	1
	Trouvé	45,6	4,6	4,2			
4	Calculé	59,6	5,3	10,7	180	22,2	1,0
	Trouvé	59,7	5,4	10,7			
5	Calculé	62,1	6,8	5,6	192	18,0	1,1
	Trouvé	62,1	6,8	5,5			
6	Calculé	64,5	7,6	5,0	185	16,9	0,9
	Trouvé	64,5	7,6	4,8			

(*) Séance du 5 août 1968.

(1) R. LEDGER et F. H. C. STEWART, *Austr. J. Chem.*, 18, 1965, p. 1477.
(2) R. LEDGER et F. H. C. STEWART, *Austr. J. Chem.*, 20, 1967, p. 2509.
(3) R. D. GILLARD, H. M. IRWING, R. PARKINS, N. C. PAYNE et L. D. PETIT, *Chem. Comm.*, 1965, p. 81.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S. 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur les spectres de masse des dinitrophénylaminoalcools*. Note (*) de M. Nguyen-Dang Tâm, transmise par M. Maurice-Marie Janot.

Les spectres de masse des dinitrophénylaminoalcools provenant de la réduction des esters préparés à partir des extrémités carboxyliques des chaînes polypeptidiques peuvent permettre d'identifier ces aminoacides terminaux avec une quantité minime de substance.

La nature des aminoacides qui se trouvent aux extrémités carboxyliques des longues chaînes polypeptidiques de plus de 20 maillons peut être déterminée de différentes façons ([1]) : *a.* par hydrazinolyse suivie de dinitrophénylation (Akabori); *b.* par estérification suivie d'une réduction des esters en aminoalcools (Karrer; Fromageot; Chibnall et Rees). Ces derniers peuvent à leur tour être séparés en tant que tels ou bien d'abord dinitrophénylés, puis chromatographiés sur colonne de célite ([2]) ou encore sur papier ([3]).

Tableau I.

Principaux pics des spectres de masse des dinitrophénylaminoalcools.

	Pic moléculaire				M—CH_2OH				Autres pics			
Dérivés DNP du	t. f.	f.	m.	fa.	t. f.	f.	m.	fa.	t. f.	f.	m.	fa.
Glycinol	–	227	–	–	**196***	–	–	–	–	–	–	–
Alaninol	–	241	–	–	**210***	–	–	–	–	–	–	–
Sérinol	–	257	–	–	**226***	–	–	–	–	–	–	–
Valinol	–	269	–	–	**238***	–	–	–	{190, 226}	205	222	–
Leucinol	–	283	–	–	**252***	–	–	–	{210, 196, –}	{236, 226, 206}	–	–
Phénylalaninol	–	–	317	–	–	–	286	–	226*	194	–	–
Tryptophanol	356	–	–	–	–	–	–	325	–	–	{226, 304, 290}	–
Tyrosinol (N-DNP)	–	–	–	333	–	–	–	302	226*	{281, 267, 237}	–	–
Tyrosinol (N, O-DNP)	–	–	–	499	–	–	–	468	226*	–	273	–

*Ces pics ont également été relevés par Arens et coll. ([6]) dans les spectres des esters méthyliques des dinitrophénylaminoacides correspondants.

Le mode de présentation des résultats de ces auteurs a été adopté : t.f., très fort; f., fort; m, moyen; fa., faible.

En *chiffres gras*, les pics de base.

La spectrométrie de masse a permis dans des cas déjà nombreux d'étudier la structure des substances complexes tout en n'exigeant qu'une prise d'essai très petite, dont l'ordre de grandeur correspondait aux quantités séparables par les procédés de chromatographie analytique ([4]). Il a donc semblé utile de réexaminer sous cet angle les dinitrophénylaminoalcools que nous avions préparés pour une étude antérieure ([3]).

Le tableau I présente les résultats obtenus avec les spectromètres « MS 9 » et « Atlas CH 4 » ([5]). L'échantillon a été introduit directement dans la chambre d'ionisation dont la température allait de 80°C (DNP-glycinol) à 260°C (DNP-sérinol).

On remarque que le pic de base résulte dans la plupart des cas de la perte du fragment alcoolique $CH_2OH = 31$. D'autre part, le pic moléculaire est en général intense. Ces données sont parallèles à celles qu'Arens et coll. ([6]) ont recueillies sur les dinitrophénylaminoacides estérifiés. L'identification des aminoacides situés aux extrémités carboxyliques des chaînes, sous la forme des DNP-aminoalcools est ainsi possible, et comme leur variété est moindre que celle des maillons, cette opération doit être plus aisée.

(*) Séance du 12 août 1968.

([1]) J. Legget-Bailey, *Techniques in protein chemistry*, 2e édition, 1967.

([2]) J. C. Crawhall et D. F. Elliot, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 264.

([3]) H. Jatzkewitz et Tâm Nguyen-Dàng, *Z. physiol. Chem.*, 296, 1954, p. 188.

([4]) G. Spitteller, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, 1966, p. 295.

([5]) Les spectres ont été enregistrés dans le Service de Spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie des Substances naturelles sous la direction de M. B. Das.

([6]) Th. J. Penders, H. Capier, W. Heerma, G. Dijkstra et J. F. Arens, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 85, 1966, p. 216.

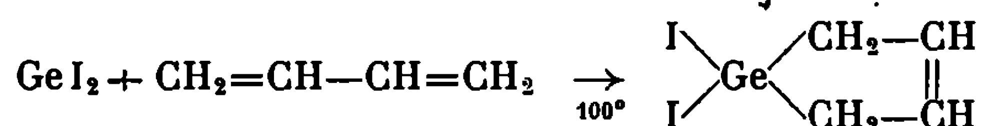
(Centre National de la Recherche scientifique,
Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'addition des dialcoylgermacyclopentènes.*

Note (*) de MM. Pierre Mazerolles, Georges Manuel et Mlle Françoise Thoumas, présentée par M. Henri Normant.

L'hydroboration suivie d'oxydation alcaline permet la préparation des dialcoylgermacyclopentanols stéréospécifiquement définis. L'action de l'hexachlorocyclopentadiène conduit à la formation du dérivé de Diels-Alder et celle du diazoacétate d'éthyle aux dérivés d'addition pontés. L'hydrogénation catalytique des dialcoylgermacyclopentènes constitue une nouvelle méthode de synthèse des dialcoylgermacyclopentanes.

Les germacyclopentènes étudiés sont préparés par alcoylation des dérivés diiodés résultant de l'action de l'iodure germaneux sur le butadiène, le méthyl-2 butadiène-1.3 et le diméthyl-2.3 butadiène-1.3 [(1), (2)]. Dans le cas du butadiène, la réaction a lieu au sein de l'heptane :

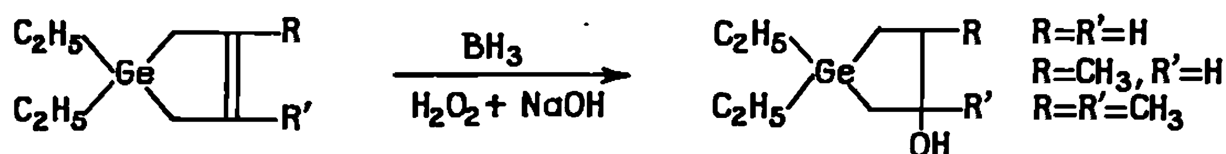


En l'absence de solvant, on observe uniquement la polymérisation du butadiène à haute température [(3), (4)].

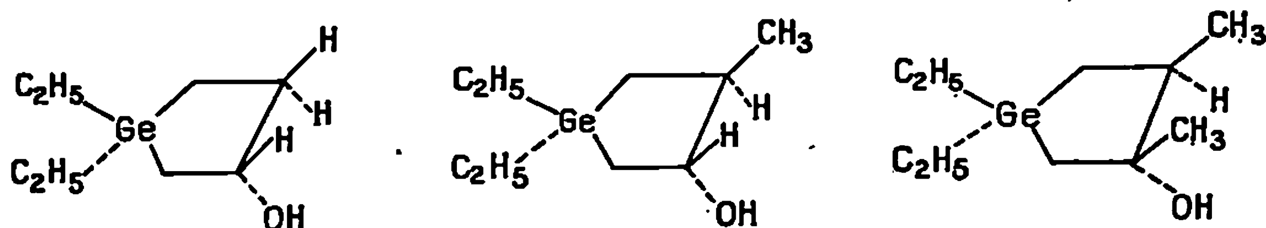
Le spectre infrarouge du diiodo-1.1 germa-1 cyclopentène-3 obtenu, présente une bande intense $\nu_{C=C}$ à 1602 cm^{-1}; son spectre R. M. N. est constitué de deux signaux, l'un à $\delta = 5{,}90 . 10^{-6}$ (TMS) dû aux deux protons éthyléniques, l'autre à $\delta = 2{,}85 . 10^{-6}$ correspondant aux quatre protons méthyléniques.

Par action d'un excès de bromure d'éthylmagnésium, en solution éthérée à 20°, on obtient le diéthyl-1.1 germa-1 cyclopentène-3 (Rdt 82 %).

1. Hydroboration des dialcoylgermacyclopentènes. — L'hydroboration des trois germacyclopentènes dialcoylés a été effectuée selon les données de Brown [(5), (6)]. L'action du diborane à 0° sur les composés cycléniques en solution dans le THF suivie d'oxydation en milieu alcalin permet de préparer les trois germacyclopentanols chromatographiquement purs (Rdt 70 %) :



Les spectres R. M. N. de ces composés montrent que l'addition *cis* du diborane a lieu selon une addition anti-Markovnikoff, comme dans la série cyclopenténique (5) :

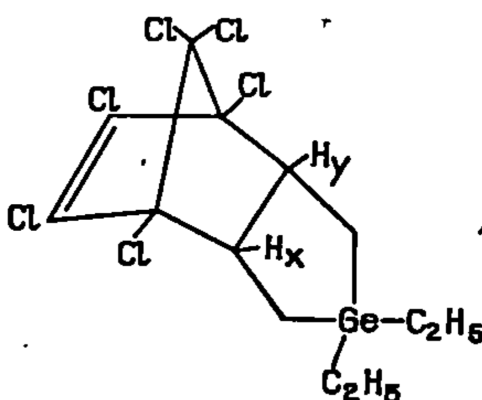


avec formation des diéthyl-1.1 germa-1 cyclopentanol-3, diéthyl-1.1 germa-1 méthyl-3 cyclopentanol-4 et diéthyl-1.1 germa-1 diméthyl-3.4 cyclopentanol-4.

2. ADDITION DE L'HEXACHLOROCYCLOPENTADIÈNE. — L'hexachlorocyclopentadiène réagit sur le diéthyl-1.1 germa-1 cyclopentène-3 après un chauffage prolongé à 150° en tube scellé. On obtient après distillation et recristallisation le produit de la synthèse diénique fondant à 43° (Rdt 70 %).

Le spectre infrarouge de ce composé en solution dans le tétrachlorure de carbone présente une bande intense $\nu_{CCl=CCl}$ à 1605 cm^{-1} (7).

Le spectre R. M. N. indique la disparition des protons éthyléniques et présente, entre $\delta = 3{,}0$ et $3{,}6.10^{-6}$ un massif caractérisant les protons H_x et H_y de la molécule de configuration endo :



3. ACTION DU DIAZOACÉTATE D'ÉTHYLE. — L'action du diazoacétate d'éthyle sur les trois germacyclopentènes étudiés conduit, en présence de cuivre (8) et à 160°, à la formation des composés d'addition attendus [(9), (10)]. Nous avons observé, dans les trois cas, la formation des deux isomères α et β séparables en C. P. V. (colonne SE 30, à 190°). Le dérivé α dont le temps de rétention est inférieur à celui du dérivé β est environ trois fois moins abondant. Par analogie avec les résultats observés en série cyclénique [(9), (11), (12)], on peut attribuer à l'isomère α la structure endo et à l'isomère β la structure exo. Les spectres infrarouges de ces dérivés présentent une fréquence d'absorption $\nu\begin{pmatrix}C—O\\ \|\\ O\end{pmatrix}$ à 1700 cm^{-1} et indiquent la disparition de la liaison C=C. Les spectres R. M. N. confirment la nature des produits obtenus.

4. ADDITION DE L'HYDROGÈNE. — L'hydrogène, en présence de nickel de Raney, s'additionne à 20°, sous la pression atmosphérique sur le diéthyl-1.1 germa-1 cyclopentène-3. On obtient avec un rendement quantitatif le diéthyl-1.1 germa-1 cyclopentane préparé par l'un d'entre nous par une méthode différente (13). En faisant agir l'hydrogène sous pression (100 kg/cm^2) et à 100° sur les dérivés cycliques éthyléniques issus de l'isoprène et du diméthylbutadiène, on obtient respectivement le diéthyl-1.1 germa-1 méthyl-3 cyclopentane et le diéthyl-1.1 germa-1

diméthyl-3.4 cyclopentane. Pour ce dernier composé, la réaction d'hydrogénation conduit à un mélange d'isomères *cis* et *trans* avec prédominance du composé *cis* (86 %).

Les deux isomères ont été séparés en C. P. V. Le produit *cis* s'isomérise en dérivé *trans* par chauffage à 140° en présence de chlorure d'aluminium. L'isomère *cis* a été obtenu par ailleurs, au terme de la réaction d'hydroboration suivie de protonation par l'acide propionique [(3), (14)] du diéthyl-1.1 germa-1 diméthyl-3.4 cyclopentène-3 (§ 1).

Les constantes physiques et les résultats de l'analyse pondérale des nouveaux composés organogermaniques sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

		É (°C/mmHg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
I, I, Ge		77/0,2	1,6890*	2,5693*	12,62	12,90	1,59	1,70
C_2H_5, C_2H_5, Ge		65/17	1,4813	1,1013	52,00	52,30	8,72	8,70
C_2H_5, C_2H_5, Ge, CH_3		71/14	1,4658	1,0427	53,82	53,98	10,04	10,04
C_2H_5, C_2H_5, Ge, CH_3, CH_3	*cis*	90/17	1,4733	1,0455	55,90	55,96	10,32	10,23
	trans	90/17	1,4665	1,0272	55,90	56,21	10,32	10,45
C_2H_5, C_2H_5, Ge, OH		111/15	1,4944	1,1806	47,37	47,22	8,95	8,97
C_2H_5, C_2H_5, Ge, CH_3, OH		116/16	1,4855	1,1443	49,85	49,84	9,29	9,25
C_2H_5, C_2H_5, Ge, CH_3, CH_3, OH		112/12	1,4889	1,1272	52,02	52,15	9,60	9,48
C_2H_5, C_2H_5, Ge, $CO_2C_2H_5$	(α)	102/0,7	1,4899	1,1637	53,20	53,41	8,19	8,35
	(β)	102/0,7	1,4899	1,1665	53,20	53,27	8,19	8,30
C_2H_5, C_2H_5, Ge, CH_3, $CO_2C_2H_5$	(β)	92/0,4	1,4850	1,1381	54,80	54,30	8,49	8,35
C_2H_5, C_2H_5, Ge, CH_3, $CO_2C_2H_5$, CH_3	(α)	94/0,3	1,4844	1,1092	56,25	56,42	8,77	8,69
	(β)	94/0,3	1,4862	1,1213	56,25	56,29	8,77	8,82
C_2H_5, C_2H_5, Ge, Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2		180/0,1	1,5593**	1,5480**	34,12	34,15	3,52	3,48

(*) à 30°C; (**) à l'état surfondu.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

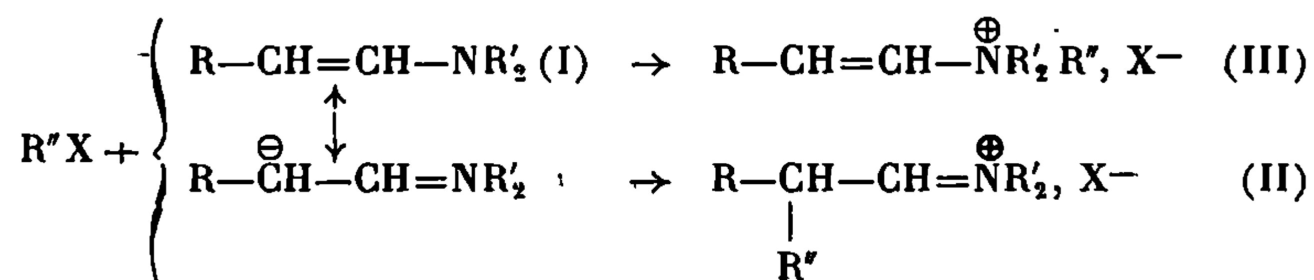
(1) G. Manuel et P. Mazerolles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1965, p. 2447.
(2) P. Mazerolles et G. Manuel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1966, p. 327.
(3) V. F. Mironov et T. K. Gar, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 152 (5), 1963, p. 1111.
(4) V. F. Mironov et T. K. Gar, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, (3), 1966, p. 482.
(5) H. C. Brown et Z. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2544.
(6) H. C. Brown, *Hydroboration*, Benjamin, New-York, 1962.
(7) D. Seyferth et A. B. Evnin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1468.
(8) F. Ebel, R. Brunner et P. Mangelli, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 19.
(9) W. Kirmsee, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York-London, 1964.
(10) I. F. Dolgii, A. L. Meshcheryakov et G. K. Gaivoronskaya, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 3. 1963, p. 572.
(11) P. S. Skell et R. M. Etter, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 443.
(12) R. R. Sauers et P. E. Sonnet, *Chem. et Ind.* (London), 1963, p. 786.
(13) P. Mazerolles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1907.
(14) H. C. Brown et K. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4108.

(*Laboratoire des Organométalliques, E. R. A. des Organogermanes, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les mécanismes d'alcoylation des énamines.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Elias Elkik**, transmise par M. Henri Normant.

L'alcoylation, à froid, des aldoénamines par les halogénures d'alcoyle RX (R = benzyle, allyle, méthyle) conduit toujours au produit N-alcoylé. Ce dérivé peut, dans tous les cas, être isomérisé en C-alcoylé, par chauffage à une température qui dépend de R. Les mécanismes de ces transpositions ont été précisés.

On sait que les énamines (I) subissent facilement une réaction d'addition des halogénures d'alcoyle pour former des composés de type salin. Deux orientations différentes ont été signalées, correspondant aux deux formules mésomères :

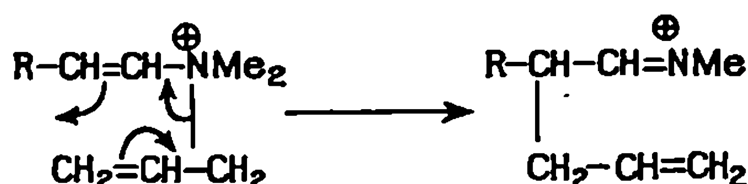


Avec le bromure d'allyle, l'un de nous avait montré ([1]) que l'alcoylation se faisait sur le carbone, avec formation de sels d'immonium (II), caractérisés par la facilité de leur hydrolyse en aldéhyde substitué. Cette réaction a été confirmée et l'on a pu préciser qu'elle impliquait un renversement de la structure du groupe allyle lorsqu'il était substitué ([2]).

D'autre part, avec l'iodure de méthyle, l'alcoylation se localise souvent sur l'azote, avec formation de sels d'énammonium (III), résistant bien à l'hydrolyse. Ces observations sont généralement limitées aux énamines cycliques ([3]). L'un de nous avait signalé une N-méthylation dans un exemple d'aldoénamine aliphatique ([1]). Ce résultat avait été contesté par Opitz ([4]).

Nous avons repris cette étude afin de confirmer la formation des sels d'énammonium, de préciser les transpositions qui avaient été envisagées d'énammonium en immonium et d'en éclaircir les mécanismes.

1. Alcoylation par le bromure d'allyle. — Les résultats connus, démontrant la C-alcoylation, laissaient ouverte la question de savoir s'il s'agissait d'une addition primaire du groupe R″ sur le carbone ou, au contraire, d'une N-alcoylation, suivie d'une migration de R″. Le renversement allylique permettait de supposer cette migration, qui serait alors analogue à la transposition de Claisen ([2]).



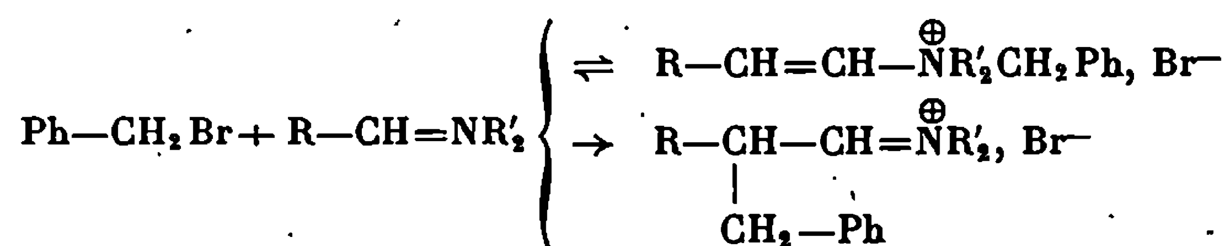
Cependant le produit primaire n'avait jamais été observé. En faisant réagir le bromure d'allyle à 0° sur une énamine en solution dans l'acétonitrile et en précipitant le produit par addition d'éther anhydre refroidi à —15°, on obtient un solide défini par un point de fusion voisin de 70°. Sa structure est bien celle d'un sel d'énammonium. Ses spectres infrarouge et R. M. N. sont assez proches de ceux de l'énamine. Le déplacement chimique de l'hydrogène vinylique se place entre 6 et 7.10^{-6}. Ce produit primaire se transpose aisément en sel d'immonium, soit par fusion, soit par chauffage dans l'acétonitrile. Il se forme alors un sel dont le point de fusion est supérieur à 160° et dont la R. M. N. est caractérisée par $\delta = 9$ à 10.10^{-6} $\left(-CH{=}\overset{+}{N}\langle\right)$.

2. Alcoylation par le bromure de benzyle. — Là encore, des produits de C-alcoylation avaient été isolés ([5]). La formation primaire d'un énammonium avait été envisagée et l'on avait discuté une transposition soit intramoléculaire ([6]), soit intermoléculaire ([7]). Mais ce produit primaire n'avait pas été isolé.

Dans des conditions très voisines du cas précédent, nous avons pu obtenir l'énammonium, caractérisé par son spectre R. M. N., avec $\delta = 6.10^{-6}$ environ. L'isomérisation se fait vers 80°. Le produit alcoylé sur le carbone est aisément hydrolisable en aldéhyde.

Le mécanisme de cette transposition est cependant différent de celui du cas précédent. On constate que le chauffage sous pression réduite provoque une dissociation en énamine et bromure de benzyle, isolables par distillation. L'examen du spectre R. M. N. pendant la transposition, réalisée en tube scellé, permet d'observer la disparition des fréquences du composé initial et la naissance de celles du produit transposé. Mais intermédiairement apparaît à $\delta = 4{,}45.10^{-6}$ le signal du bromure de benzyle, (CH_2), dont l'intensité passe par un maximum, puis disparaît.

Ainsi le mécanisme de la transposition suppose une réaction réversible grâce à la dissociation de l'énammonium. Il faut admettre que l'alcoylation primaire, portant de façon fortement dominante sur l'azote, est accompagnée en très faible proportion par une fixation sur le carbone, laquelle est irréversible. Dans les conditions de réversibilité de la N-alcoylation, le produit C-alcoylé peut s'accumuler :

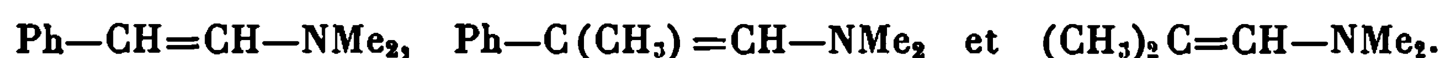


La réaction ressemble, non à la transposition de Claisen, mais à celle de Fries. L'énammonium est le produit « cinétique », l'immonium le produit « thermodynamique ».

3. Alcoylation par l'iodure de méthyle. — Les phénomènes sont les mêmes qu'avec le bromure de benzyle. On obtient un sel d'énammonium.

Sa dissociation est moins facile. Il faut chauffer vers 200°. On peut facilement recueillir l'iodure de méthyle et l'énamine de départ. La recombinaison, conduisant à la C-méthylation, est difficile à cause de la fragilité thermique du produit. Dans le DMF à 150°, nous avons cependant pu l'observer et isoler, après hydrolyse, l'aldéhyde α-méthylé.

Toutes ces réactions ont été réalisées avec trois énamines :



$$Ph—CH=CH—NMe_2, \quad Ph—C(CH_3)=CH—NMe_2 \quad \text{et} \quad (CH_3)_2C=CH—NMe_2.$$

Il est ainsi démontré que l'effet primaire conduit, dans tous les cas, à la N-alcoylation de façon pratiquement totale. C'est ensuite que se produit une transposition en dérivé C-alcoylé. Celle-ci s'effectue par deux voies différentes suivant la nature de R' : la voie intramoléculaire, à la façon de la transposition de Claisen avec R'= allyle, la voie intermoléculaire, à la façon de la transposition de Fries, avec R'= benzyle ou méthyle.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) E. Elkik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 972.
(2) K. C. Brannock et R. D. Burpitt, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3576.
(3) G. Strok et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 213.
(4) G. Opitz et M. Mildenberger, *Liebigs Ann.*, 649, 1961, p. 26.
(5) G. Opitz et coll., *Liebigs Ann.* 649, 1961, p. 39.
(6) J. Smuszkovicz, *Adv. Org. Chem.*, Intersc. Publish. New York, 4, 1963, p. 28.
(7) H. House, *Modern Synthetic Reactions*, Benjamin, 1965, p. 200.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au C. N. R. S., 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'hydroxyméthyl-3 O-isopropylidène-1.2-α-L-érythro-furannose et nouvelle synthèse de l'apiose.* Note (*) de M. **Jean-Marcel-Julien Tronchet** et Mme **Jeannine Tronchet**, transmise par M. Maurice-Marie Janot.

Une nouvelle synthèse de l'apiose est décrite qui permet de marquer sélectivement l'un des deux groupements hydroxyméthyles diastéréotopiques et de préparer ainsi le trihydroxy-2 (S)-3 (R)-4 (RS) hydroxyméthyl-3 butanal (D_4).

Les groupements *gem*-hydroxyméthyles portés par le carbone 3 de l'*aldéhydo*-apiose ne sont pas équivalents. Selon la nomenclature proposée par Mislow et Raban ([1]), ils sont diastéréotopiques.

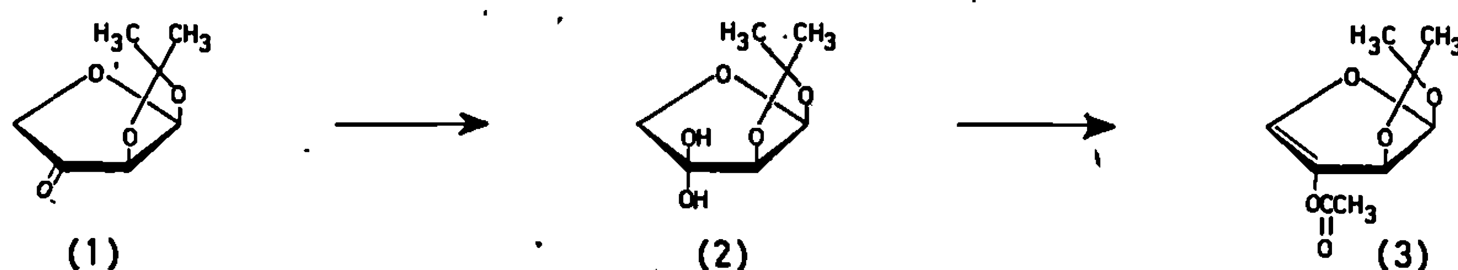
Une des conséquences de cette relation diastéréotopique de ces deux groupements est que l'apiose, qui ne compte qu'un carbone asymétrique sous sa forme *aldéhydo*, en compte trois sous ses formes furanniques. Étant donné la non-équivalence des groupements hydroxyméthyles, il importe, pour l'étude du métabolisme de ce sucre et pour l'analyse conformationnelle de ses réactions et de celles de ses dérivés, de disposer d'apiose sélectivement marqué sur l'un de ces deux groupements. L'utilité potentielle d'apiose ainsi marqué est encore accrue par le fait que l'absence d'hydrogène sur le carbone 3 de ce sucre rend impossible l'interprétation totale des spectres de R. M. N. des dérivés de ce composé.

Nous décrivons, ci-dessous, une nouvelle synthèse de l'apiose par l'intermédiaire de l'hydroxyméthyl-3 O-isopropylidène-1.2-α-L-*érythro*-furannose dont le carbone C_3^1 peut être marqué facilement et sélectivement, soit par un isotope lourd de l'hydrogène, soit éventuellement par du radiocarbone.

Par oxydation au tétroxyde de ruthénium de l'O-isopropylidène-1.2-β-D-*thréo*-furannose, nous avons préparé l'O-isopropylidène-1.2-α-L-*glycéro*-tétrosulo-3 furannose (1). L'énantiomère D de ce dernier composé ayant déjà été décrit [([2]), ([3])], mais incomplètement caractérisé, nous donnons, ci-dessous, les compléments de caractérisation suivants : spectre de R. M. N. (CCl_4), doublet 1 proton à τ 4,21, $J_{12} = 3,7$ Hz (H_1), doublet 1 proton à τ 4,48, $J_{23} < 0,5$ Hz(H_2), un système AB centré sur τ 5,8, $J_{44'} = 17,5$ Hz (H_4, $H_{4'}$), deux singulets 2 × 3 protons τ 8,43 et 8,57 (isopropylidène); spectre de masse, $M^+ = 158$; méthylphénylhydrazone F 108-109°.

Le tétrosulose (1), lorsqu'il est recristallisé dans de l'éther aqueux, conduit au *gem*-diol (2) qui peut redonner le tétrosulose par chauffage modéré (70-80°) ou par agitation dans l'éther en présence de tamis moléculaire (4 Å). Le *gem*-diol (2) présente une large zone de fusion sans doute parce qu'il se déshydrate pendant la mesure : F 60-73°. Les élé-

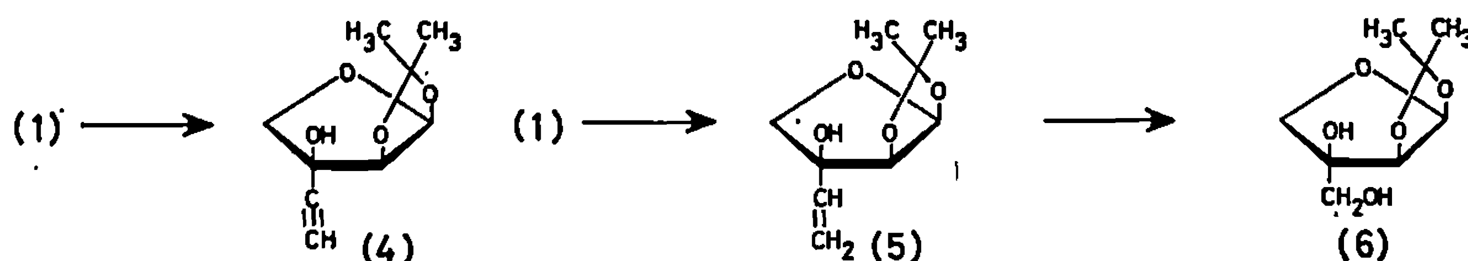
ments suivants sont en faveur de la structure proposée ([4]) : spectre infrarouge [pas de carbonyle, ν(OH) 2,99 μ]; spectre de masse, ($M^+—H_2O=158$), spectre de R. M. N. (DMSO-D_6) : un singulet 2 protons à τ 3,86 (OH), un doublet 1 proton à τ 4,32, J_{12} = 3,8 Hz (H_1), un doublet 1 proton à τ 5,97, J_{23} < 0,5 Hz (H_2) un système AB centré sur τ 6,42, $J_{4,4'}$ = 8,5 Hz (H_4, $H_{4'}$), deux singulets 2×3 protons à τ 8,56 et 8,73 (isopropylidène). Ce composé donne un certain nombre des réactions du tétrosulose (formation d'hydrazones et d'oxime). En particulier, traité par de l'anhydride acétique dans la pyridine, il conduit à l'acétate d'énol (3), F 45°,5-47°,5; dont le spectre de R. M. N. est le suivant : un singulet légèrement dédoublé par couplage allylique avec H_2 à τ 3,11, 1 proton (H_4), un doublet 1 proton à τ 3,97, J_{12} = 5,8 Hz (H_1), un doublet légèrement dédoublé par couplage allylique avec H_4, 1 proton à τ 4,66 (H_2), un singulet 3 protons à τ 7,83 (acétyle), deux singulets 2×3 protons à τ 8,51 et 8,57 (isopropylidène). Le fait que l'énolisation ait lieu selon une orientation telle que ce soient les carbones 3 et 4 qui adoptent une hybridation sp^2, est facilement prévisible par l'examen des modèles moléculaires, qui montre que l'isomère dans lequel la double liaison serait en 2-3 posséderait une très forte tension au niveau du cycle dioxolanne. Cette sélectivité dans l'orientation de l'énolisation devrait nous permettre de deutérier ou de tritier sélectivement en 4 le tétrosulose.



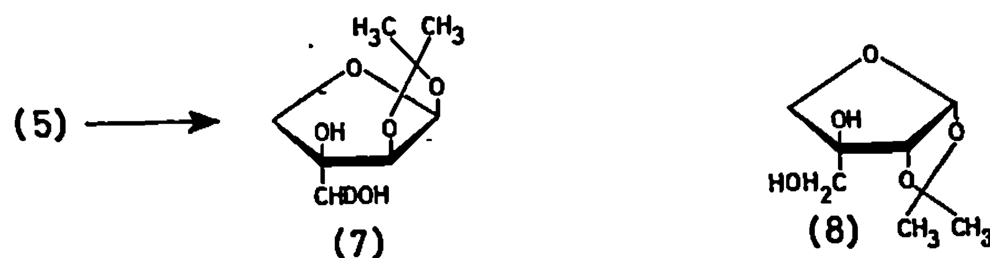
Traité par le bromure d'éthynylmagnésium selon la technique décrite par Horton, Hughes et Tronchet [([5]), ([5a])] pour l'allongement de la chaîne des sucres aldéhydiques, le composé cétonique (1) fournit, de façon très stéréosélective, un sucre ramifié acétylénique, l'éthynyl-3 O-isopropylidène-1.2-α-L-*érythro*furannose (4), F 64°,2-65°,4; (α_D) — 56°,2 ($CHCl_3$); spectre de masse : $M^+—CH_3$ = 169. Cette structure est confirmée par le spectre infrarouge [ν(OH) 2,98 μ, ν(≡C—H) 3,07 μ, ν(C≡C) 4,71 μ] et le spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) qui présente l'aspect suivant : un doublet 1 proton à τ 4,13, J_{12} = 3,8 Hz (H_1), un doublet 1 proton à τ 5,53, $J_{2,3}$ < 0,5 Hz (H_2), un système AB centré sur τ 6,12, $J_{44'}$ = 8,6 Hz (H_4, $H_{4'}$), un singulet 1 proton à τ 6,69 (OH), un singulet 1 proton à τ 7,41 (C≡CH) et deux singulets 2×3 protons à τ 8,43 et 8,62 (isopropylidène).

Le tétrosulose (1), traité par du bromure de vinylmagnésium, conduit au vinyl-3 O-isopropylidène-1.2 α-L-*érythro*furannose (5) : F 40,5-42°;

(α_D) — 34°,2 ($CHCl_3$); spectre de masse $M^+—CH_3 = 171$; spectre infra rouge [$\nu(OH)$ 2,9 μ, $\nu(=C—H)$ 3,25 μ, $\nu(C=C)$ 6,1 μ, $\delta\left(\begin{smallmatrix}H\\ \\H\end{smallmatrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{smallmatrix}H\\ \\ \end{smallmatrix}\right)$ 10,05 et 10,85 μ]; spectre de R. M. N. : un multiplet 3 protons entre τ 3,8 et 4,9 (vinyle), un doublet 1 proton à τ 4,22, $J_{12} = 3{,}6$ Hz (H_1), un doublet 1 proton à τ 5,82, $J_{23} < 0{,}5$ Hz (H_2), un singulet 2 protons à τ 6,22 ($H_4 H_{4'}$), un singulet 1 proton à τ 7,19 (OH) et deux singulets 2×3 protons à τ 8,42 et 8,63 (isopropylidène).



Le sucre vinylique (5) soumis successivement à l'ozonolyse, l'hydrogénation (Pt) et la réduction par l'aluminohydrure de lithium (tétrahydrofuranne) conduit à l'hydroxyméthyl-3 O-isopropylidène-1.2-α-L-*érythro*furannose (6) : F 112-115°; (α_D) —39°,5 (EtOH). Le spectre de R. M. N. (D_2O) de ce composé a pu être interprété intégralement et sans ambiguïté grâce à l'expérience de marquage décrite ci-dessous : un doublet 1 proton à τ 4,24, $J_{12} = 4$ Hz (H_1), un singulet à τ 5,43 (OH), un doublet 1 proton à τ 5,70 (H_2), un système AB centré sur τ 6,31, $J_{44'} = 9{,}5$ Hz ($H_4 H_{4'}$), un singulet 2 protons à τ 6,54 ($H_3 1$, $H_3 1'$), deux singulets 2×3 protons à τ 8,53 et 8,73 (isopropylidène). Lorsque dans la réaction précédente, on substitue à l'aluminohydrure de lithium de l'aluminodeutériure de lithium, on obtient de l'hydroxyméthyl (D 3^1)-3 O-isopropylidène-12-α.L-*érythro*furannose (7), dont le spectre de R. M. N. déterminé dans D_2O diffère de celui de (6) par le remplacement du singulet à τ 6,54 par un multiplet de 1 proton à τ 6,47-6,61.



L'hydrolyse de (6) (2 h, 100°, « Dowex 50 » H^+) fournit de l'apiose identique (chromatographie du sucre; F, F mélangé et spectre infrarouge de sa dichloro-2.5-phénylosazone) à de l'apiose obtenu par hydrolyse d'un échantillon cristallin d'hydroxyméthyl-3 O-isopropylidène-1.2-β-L-*thréo*-

furannose (8) préparé à partir de feuilles de *Zostera marina* L. selon la technique décrite par Carey et coll. ([3]). L'étude comparée des spectres de R. M. N. des composés (6), (7) et (8) appelle les remarques suivantes :

— les deux protons du groupement hydroxyméthyle de (6) et (8) sont en relation diastéréotopique et de ce fait, ne sont pas équivalents bien que ce groupement soit en libre rotation autour de la liaison $C_3 - C_3 1$. En fait, si dans le composé (8) où le groupement hydroxyméthyle se trouve en *cis* par rapport au cycle dioxolanne, les deux protons 3^1 apparaissent bien comme un système AB, dans le composé (6) où cycle dioxolanne et groupement hydroxyméthyle sont en disposition *trans*, ces deux protons apparaissent comme un système A_2.

L'équivalence apparente quant au déplacement chimique des protons 3^1 du composé (6) est expliquée par les faibles différences des environnements moyens respectifs de ces deux protons lorsque le groupement hydroxyméthyle se trouve sur la face du cycle furannique non occupée par le cycle dioxolanne;

— le remplacement d'un hydrogène du groupement hydroxyméthyle de (6) par un deutérium permet de démontrer sans ambiguïté que le singulet de τ 6,54 correspond bien au méthylène de ce groupement, le système AB correspondant au méthylène du cycle;

— les deux protons du groupement hydroxyméthyle de (6), bien qu'apparaissant équivalents quant au déplacement chimique, n'en sont pas moins diastéréotopiques et la réduction non stéréosélective par l'alumino-deutériure de lithium amène la formation d'un mélange de deux diastéréoisomères, ce qui fait que dans (7), le groupement CDHOH apparaît non comme un triplet, mais comme un multiplet.

(*) Séance du 12 août 1968.

([1]) K. Mislow et M. Raban, *Topics in Stereochemistry*, 1, 1967, p. 1.
([2]) V. M. Parikh et J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 3452.
([3]) F. A. Carey, D. H. Ball et L. Long Jr, *Carbohydrate Research*, 3, 1966, p. 205.
([4]) Les analyses élémentaires des produits nouveaux décrits sont satisfaisantes.
([5]) D. Horton, J. B. Hughes et J. M. J. Tronchet, *Chem. Commun.* (Londres), 1965, p. 481.
([5a]) D. Horton et J. M. J. Tronchet, *Carbohydrate Research*, 2, 1966, p. 315.

(Laboratoire de Chimie pharmaceutique de l'Université, 10, boulevard d'Yvoy, Genève, Suisse.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 11 mars 1968.)

Note présentée le 26 février 1968, de MM. *Henri Lumbroso* et *Claude Pigenet*, Sur les moments électriques de l'acide thioacétique, du méthyl-N thionpropionamide et de leurs dimères :

Page 735, 4e ligne du sommaire, *au lieu de* 1,85 et 2,10 D, *lire* 2,10 et 2,20 D.

» 736, tableau I, 5e colonne, 7e et 8e lignes, *au lieu de* 1,85 et 2,10, *lire* 2,10 et 2,20 D.



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-SEPTIÈME

Série C : SCIENCES CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE ; SEPTEMBRE-OCTOBRE 1968

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1968

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Autodiffusion des ions* Cl^- *dans des cristaux de* NaCl *dopés par* Sr^{++}. Note (*) de M. **François Bénière**, Mme **Michelle Bénière** et M. **Marius Chemla**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans les cristaux de NaCl de haute pureté, les valeurs expérimentales de D_{Cl^-} définissent le domaine intrinsèque avec une énergie d'activation de 2,14 eV. Dans les cristaux dopés ce même domaine intrinsèque se retrouve à haute température, tandis qu'il apparaît un domaine extrinsèque à basse température où l'énergie d'activation est de 2,69 eV. A la limite, les cristaux très fortement dopés ne présentent que le domaine extrinsèque où la diffusion s'effectuerait par paires de lacunes.

Introduction. — L'autodiffusion de l'ion Cl^- dans des monocristaux de chlorure de sodium a déjà fait l'objet de nombreux travaux utilisant tous l'indicateur radioactif ^{36}Cl; les premiers auteurs [(1), (2), (3)] ont déterminé le coefficient de diffusion à partir de la répartition de l'isotope mesurée après découpage du cristal au microtome; plus récemment, Morrison et son équipe (4) ont mesuré la vitesse de diffusion à partir de la cinétique d'échange isotopique du chlore. Les études ont porté sur des cristaux de puretés variables [(1) à (4)] et sur des cristaux dopés par $CaCl_2$ à la concentration de 10^{-4} à 10^{-3} en fraction molaire [(3), (4)].

Dans ces derniers travaux les cristaux dopés étant préparés par les auteurs eux-mêmes, les résultats sont difficilement comparables à ceux obtenus dans les cristaux purs.

Cependant pour des raisons d'ordre expérimental, aucune mesure n'a été faite dans des cristaux de teneurs en cations bivalents inférieures à 10^{-4}. De telles mesures ont été l'objet du présent travail; elles ont été rendues possibles par nos techniques expérimentales décrites dans une Note antérieure (5). En effet, notre méthode de dopage par diffusion permet d'obtenir une répartition parfaitement homogène du dopant ainsi que la connaissance précise de sa teneur aussi faible soit-elle, tout en conservant les qualités structurales du cristal de haute pureté.

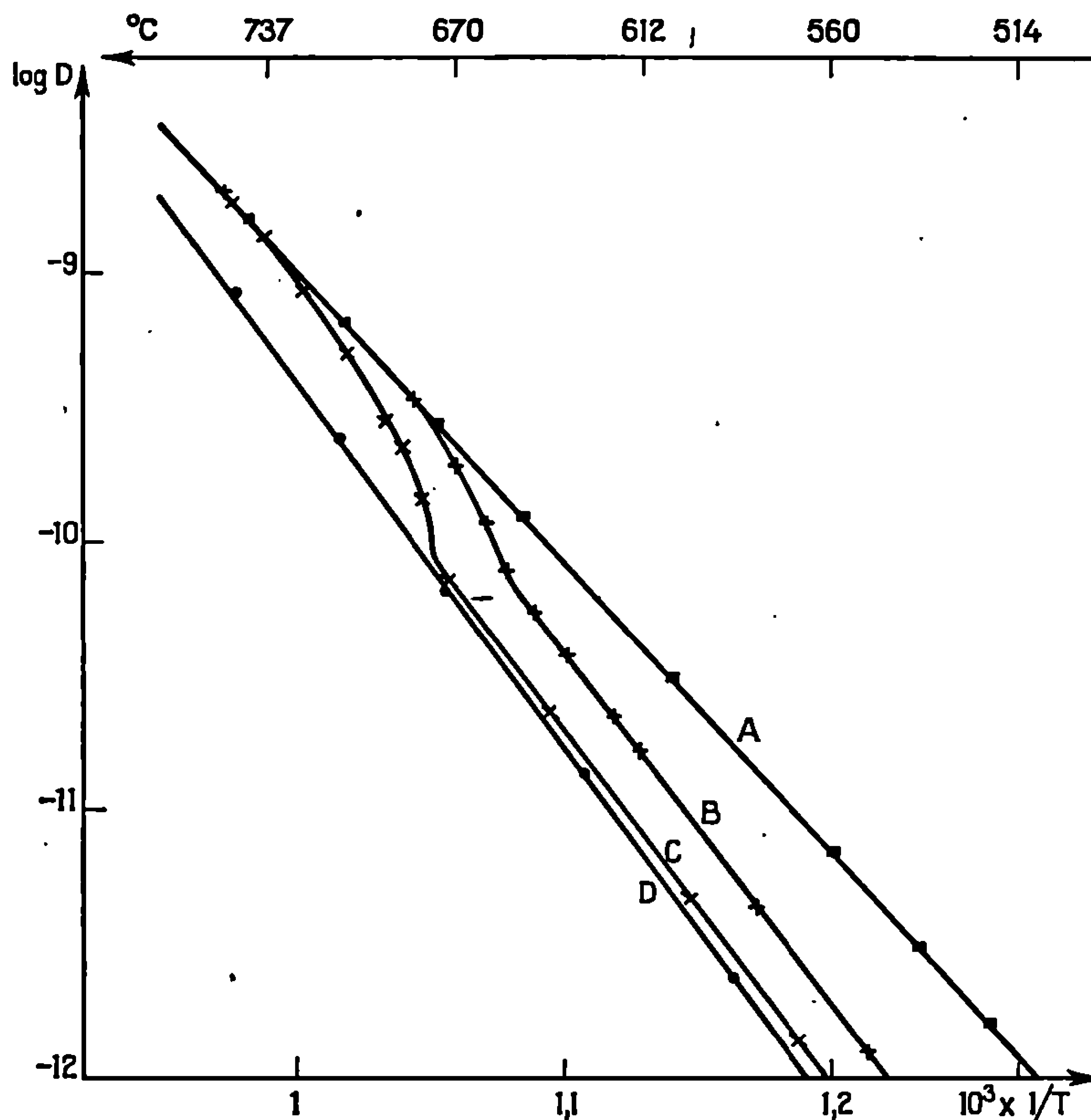
Résultats expérimentaux. — Nous avons mesuré au moyen de ^{36}Cl comme indicateur, dans l'intervalle de température compris entre 500 et 750°C, les coefficients d'autodiffusion du chlore dans des monocristaux de chlorure de sodium « Harshaw » (cristaux A) et dans les mêmes cristaux dopés par des ions Sr^{2+} contenant pour 10^6 ions Na^+ : 27 ions Sr^{2+} (cristaux B), 65 ions Sr^{2+} (cristaux C), 363 ions Sr^{2+} (cristaux D) et nous avons porté sur la figure le logarithme décimal du coefficient de diffusion D

en fonction de l'inverse de la température absolue T. L'ensemble des résultats expérimentaux met en évidence les faits suivants :

1° *Cristaux A* (*Harshaw haute pureté*). — La représentation graphique montre que les points expérimentaux sont situés sur une droite (droite A) ayant pour équation

$$D = 61 \exp\left(-\frac{2,14}{kT}\right),$$

cette équation représente donc la variation de D dans le domaine que l'on pourrait considérer comme intrinsèque.



2° *Cristaux D* (*les plus fortement dopés*). — Les mesures ont permis de tracer la droite D de la figure définie par l'équation

$$D = 15\,000 \exp\left(-\frac{2,69}{kT}\right),$$

cette équation caractérise donc la diffusion dans le domaine extrinsèque.

3° *Cristaux C*. — La courbe C montre l'existence de trois domaines :

a. à température élevée les points sont confondus avec la courbe du cristal non dopé;

b. à basse température les points sont pratiquement confondus avec la courbe du cristal fortement dopé (cristaux D);

c. ces deux branches rectilignes sont raccordées par une courbe intermédiaire aux alentours de 700°C. Il est remarquable de constater que ce raccordement se produit à la même température pour laquelle apparaît la cassure de la courbe de diffusion de Na^+ dans les mêmes cristaux.

4° *Cristaux B.* — La courbe B présente la même allure que la courbe C, le raccordement s'effectuant à plus basse température : vers 660°C.

Discussion. — Dans les cristaux ioniques, du type NaCl, la diffusion est généralement due à l'existence de lacunes cationiques et anioniques, le coefficient de diffusion de l'anion étant proportionnel au nombre de lacunes anioniques. Il est admis, en outre, que ces lacunes sont en équilibre thermodynamique [6] : si n^+ et n^- sont les concentrations de lacunes cationiques et anioniques rapportées au nombre de sites correspondants et W l'énergie de formation d'un couple de lacunes libres, ces grandeurs doivent obéir à la relation

$$n^+ . n^- = \exp\left(-\frac{W}{kT}\right),$$

cette relation a été établie par Lidiard [6] qui précise : « l'équation est écrite sous la forme d'un produit de solubilité afin de mettre en évidence sa validité même lorsque les proportions de lacunes anioniques et cationiques sont inégales comme dans le cas de la présence d'impuretés multivalentes ».

Selon l'interprétation classique, l'introduction de cations bivalents a pour effet principal l'accroissement du nombre de lacunes cationiques; et, par suite du « produit de solubilité », il doit être observé comme effet secondaire une élimination concomitante des lacunes anioniques. Cette constatation explique la diminution des valeurs des coefficients de diffusion du chlore dans les cristaux fortement dopés en cations bivalents, par rapport à celles obtenues dans les cristaux purs, mais elle ne suffit pas à rendre compte du fait qu'à partir d'une certaine teneur en dopant, le coefficient de diffusion devient à température constante pratiquement indépendant de la teneur du dopant alors que, selon ce schéma simplifié, le coefficient de diffusion devrait être inversement proportionnel à la teneur en cations bivalents et devenir ainsi rapidement négligeable.

Afin d'interpréter les courbes expérimentales, il apparaît donc nécessaire de considérer l'existence de paires de lacunes. D'après Lidiard [7], la participation des paires de lacunes dans le domaine extrinsèque devrait être beaucoup plus importante dans le cas de la diffusion des anions que dans le cas de la diffusion des cations.

On voit ainsi que le mécanisme de la diffusion de Cl^- dans les cristaux dopés fait appel à trois phénomènes distincts :

— formation de lacunes anioniques et cationiques par équilibre thermodynamique;

— diminution du nombre des lacunes anioniques sous l'effet de l'introduction des cations bivalents;

— formation de paires de lacunes.

Dans ces conditions les trois domaines de la courbe correspondant aux cristaux B et C peuvent être interprétés qualitativement de la manière suivante :

a. à température élevée le mécanisme prédominant est la diffusion par lacunes isolées produites par équilibre thermodynamique;

b. à partir d'une certaine température les lacunes cationiques sont essentiellement dues aux cations bivalents et, en raison du produit de solubilité, le nombre de lacunes anioniques diminue rapidement, ce qui explique la décroissance rapide du coefficient de diffusion de Cl^- dans la branche de raccordement;

c. à basse température le mécanisme par paires devient prédominant, la proportion des paires étant indépendante de la concentration du dopant en raison même du produit de solubilité.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(1) M. Chemla, *Thèse*, Paris, 1954.
(2) J. F. Laurent et J. Bénard, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 7.
(3) N. Laurance, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 57.
(4) L. W. Barr, J. A. Morrison et P. A. Schroeder, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 624.
(5) F. Benière et M. Chemla, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 660.
(6) A. B. Lidiard, *Handbuch der Physik*, 20, 1957, p. 260.
(7) A. B. Lidiard, *Ibid.*, p. 332.

(*Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences,
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Diagrammes d'état des systèmes binaires : relations remarquables entre certaines grandeurs thermodynamiques de transfert et les pentes des courbes d'équilibre au voisinage des paliers.* Note (*) de M. **Charles Barthel**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude de l'équilibre des phases d'un système binaire permet d'établir des relations entre les pentes des courbes au voisinage des paliers, d'une part et diverses grandeurs thermodynamiques : enthalpies, entropies et volumes molaires de transfert, d'autre part.

Considérons l'équilibre de deux phases (1) et (2) d'un système binaire. La coexistence des deux phases au cours d'une variation de la température et de la pression peut s'exprimer au moyen des relations différentielles

$$d\left(\frac{\mu_1^{(1)}}{T}\right)=d\left(\frac{\mu_1^{(2)}}{T}\right) \tag{1}$$

et

$$d\left(\frac{\mu_2^{(1)}}{T}\right)=d\left(\frac{\mu_2^{(2)}}{T}\right). \tag{2}$$

Dans ces égalités, $\mu_i^{(j)}$ est le potentiel chimique du constituant i dans la phase (j) et il est fonction de la température T, de la pression P et du titre molaire $x_2^{(j)}=x^{(j)}$.

En utilisant des relations classiques dans le développement des différentielles, les égalités (1) et (2) deviennent

$$\frac{h_1^{(2)}-h_1^{(1)}}{T}\,dT-(v_1^{(2)}-v_1^{(1)})\,dP+\left(\frac{d\mu_1^{(1)}}{dx^{(1)}}\right)_{T,P}dx^{(1)}-\left(\frac{d\mu_1^{(2)}}{dx^{(2)}}\right)_{T,P}dx^{(2)}=0, \tag{3}$$

$$\frac{h_2^{(2)}-h_2^{(1)}}{T}\,dT-(v_2^{(2)}-v_2^{(1)})\,dP+\left(\frac{d\mu_2^{(1)}}{dx^{(1)}}\right)_{T,P}dx^{(1)}-\left(\frac{d\mu_2^{(2)}}{dx^{(2)}}\right)_{T,P}dx^{(2)}=0. \tag{4}$$

Dans ces équations, $h_i^{(j)}$ et $v_i^{(j)}$ représentent respectivement l'enthalpie et le volume molaires partiels du constituant i dans la phase (j).

Soient $H^{(12)}$ et $V^{(12)}$ l'enthalpie et le volume de transfert d'une mole de la phase (1) à la phase (2) :

$$H^{(12)}=x_1^{(1)}(h_1^{(2)}-h_1^{(1)})+x_2^{(1)}(h_2^{(2)}-h_2^{(1)}),$$
$$V^{(12)}=x_1^{(1)}(v_1^{(2)}-v_1^{(1)})+x_2^{(1)}(v_2^{(2)}-v_2^{(1)}).$$

Les grandeurs $H^{(21)}$ et $V^{(21)}$ de transfert de la phase (2) à la phase (1) sont exprimées d'une manière analogue.

La combinaison des relations (3) et (4) conduit aux relations

$$\frac{H^{(12)}}{T}\,dT-V^{(12)}\,dP+\frac{x^{(1)}-x^{(2)}}{x^{(2)}}\left(\frac{d\mu_1^{(2)}}{dx^{(2)}}\right)_{T,P}dx^{(2)}=0, \tag{5}$$

$$\frac{H^{(21)}}{T}\,dT-V^{(21)}\,dP+\frac{x^{(2)}-x^{(1)}}{x^{(1)}}\left(\frac{d\mu_1^{(1)}}{dx^{(1)}}\right)_{T,P}dx^{(1)}=0. \tag{6}$$

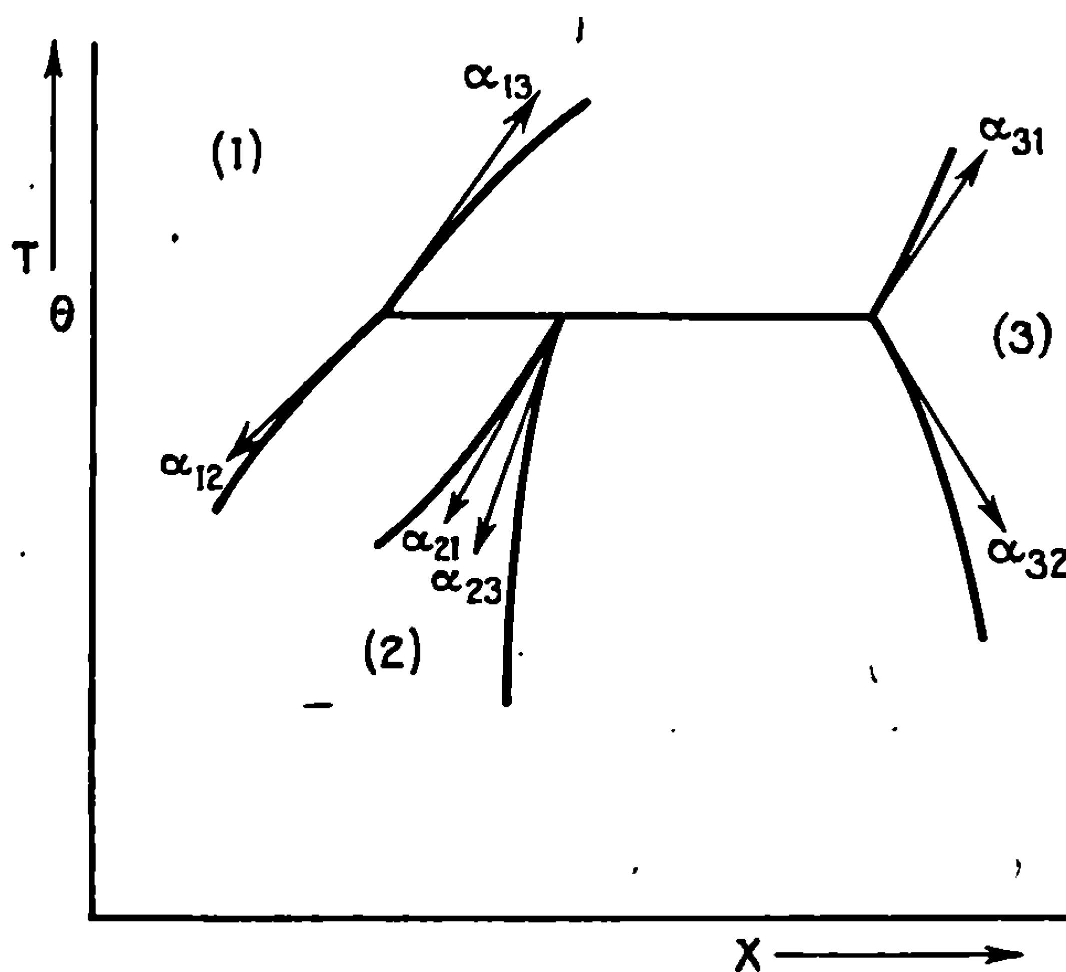
Aux relations (5) et (6) viennent s'ajouter quatre relations analogues (7) à (10) si les phases (1) et (2) sont mises en équilibre simultanément avec une troisième phase, (3).

Nous aurons ainsi, d'une manière générale :

$$\text{(5) à (10)} \qquad \frac{H^{(jj')}}{T}dT - V^{(jj')}dP + \frac{x^{(j)} - x^{(j')}}{x^{(j')}}\left(\frac{d\mu_1^{(j')}}{dx^{(j')}}\right)_{T,P} dx^{(j')} = 0,$$

avec $j, j' = 1, 2, 3$ et $j \neq j'$.

A. *Diagramme d'état : température-composition.* — Nous introduisons la notation $\alpha_{jj'}$ pour représenter la pente de la courbe (j) du fuseau (jj')



au voisinage du palier. De même, $\alpha_{j'j}$ sera la pente en $M(\theta, x^{(j')})$, point associé à $M(\theta, x^{(j)})$ (*figure*).

La pression du système est constante. Les relations (5) à (10) se simplifient. Nous obtenons

$$\text{(11) à (16)} \qquad \frac{H^{(jj')}}{T}\alpha_{j'j} + \frac{x^{(j)} - x^{(j')}}{x^{(j')}}\left(\frac{d\mu_1^{(j')}}{dx^{(j')}}\right)_{T,P} = 0.$$

La combinaison des relations (11) à (16) permet d'éliminer le deuxième terme du premier membre de chaque équation, ce qui conduit à la relation remarquable

$$(17) \qquad \frac{\alpha_{12}\alpha_{23}\alpha_{31}}{\alpha_{13}\alpha_{32}\alpha_{21}} = -\frac{H^{(12)}H^{(23)}H^{(31)}}{H^{(13)}H^{(32)}H^{(21)}}.$$

Les enthalpies libres de transfert étant toutes nulles, nous pouvons écrire une relation analogue pour les entropies de transfert

$$(18) \qquad \frac{\alpha_{12}\alpha_{23}\alpha_{31}}{\alpha_{13}\alpha_{32}\alpha_{31}} = -\frac{S^{(12)}S^{(23)}S^{(31)}}{S^{(13)}S^{(32)}S^{(21)}}.$$

B. *Diagramme d'état; pression-composition.* — Au voisinage du palier ne participent à l'équilibre que deux des phases du diagramme T, x [phases (2) et (3)] et une nouvelle phase intervient [phase (4)].

Nous notons $\beta_{jj'}$ la pente de la courbe (j) du fuseau (jj') au voisinage du palier.

La température est constante. En effectuant les calculs comme plus haut, nous obtenons la relation remarquable

$$\frac{\beta_{23}\beta_{34}\beta_{42}}{\beta_{24}\beta_{43}\beta_{32}} = -\frac{V^{(23)}V^{(34)}V^{(42)}}{V^{(24)}V^{(43)}V^{(32)}}. \tag{19}$$

C. *Représentation température-pression-composition.* — Les surfaces engendrées par les paliers sont deux portions de cylindres à génératrices parallèles.

Pour tout palier d'équilibre (1)-(2)-(3), nous obtenons la relation

$$\prod_{\substack{j=1,2,3\\ j'=j+1\,(\mathrm{mod}\,3)}} \left(\frac{H^{(jj')}}{T}\alpha_{j'j} - V^{(jj')}\beta_{j'j}\right) + \prod_{\substack{j=1,2,3\\ j'=j-1\,(\mathrm{mod}\,3)}} \left(\frac{H^{(jj')}}{T}\alpha_{j'j} - V^{(jj')}\beta_{j'j}\right) = 0 \tag{20}$$

et pour tout palier (2)-(3)-(4) une relation similaire (21).

L'intersection des deux surfaces cylindriques est le palier unique (1)-(2)-(3)-(4). Ses propriétés vérifient la relation

$$\prod_{\substack{j=1,2,3,4\\ j'=j+1\,(\mathrm{mod}\,4)}} \left(\frac{H^{(jj')}}{T}\alpha_{j'j} - V^{(jj')}\beta_{j'j}\right) = \prod_{\substack{j=1,2,3,4\\ j'=j-1\,(\mathrm{mod}\,4)}} \left(\frac{H^{(jj')}}{T}\alpha_{j'j} - V^{(jj')}\beta_{j'j}\right). \tag{22}$$

Les relations obtenues (17) à (22) sont rigoureuses.

Elles s'appliquent à tout système binaire quel que soit l'état des phases en équilibre.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

(*École de Brasserie, Faculté des Sciences,*
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à la connaissance du phénomène A. Portevin-F. Le Châtelier dans les aciers doux.* Note (*) de MM. **Jean Bellot, Randjik Kumar Basu, Claude Lebeau** et **Eugène Herzog**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le domaine de températures dans lequel se manifeste le phénomène A. Portevin-F. Le Châtelier à une vitesse de déformation donnée, est déterminé par la teneur en éléments interstitiels dans la ferrite; cette teneur est sensiblement réduite en présence des faibles additions d'aluminium et/ou de titane. Dans le domaine du palier, la précipitation qui accompagne les discontinuités est localisée aux joints des grains.

Il est bien connu que quelques parties par million de carbone et d'azote suffisent pour que le diagramme charge-allongement du fer soit discontinu, en particulier à la limite élastique et entre 50 et 200°C (1).

Dans les aciers doux ce phénomène se manifeste, bien entendu, avec des aspects plus complexes, dus à la présence de différents éléments introduits, en premier lieu ceux pour la désoxydation : manganèse, silicium, aluminium, titane.

Nous nous sommes proposés d'étudier les teneurs et la mobilité des atomes de carbone et d'azote dissous dans la ferrite d'acier avec C = 0,06 à 0,17 %, renfermant environ 0,40 % de manganèse et en outre du titane jusqu'à 0,4 % ou de l'aluminium de 0,01 à 0,08 %.

Tableau I.

N°	Désignation.	C (%).	Mn (%).	Si (%).	Al (%).	Cr (%).	Ti (%).	Nt (%).	(C + N) dissous dans la ferrite en 10^{-6}. Traitements A.	B.	C.
1.	Extra doux non calmé.........	0,06	0,38	0,02	0,01	0,04	Né	0,005	32	220	62
2.	Extra doux calmé (Ti + Al)......	0,09	0,35	0,03	0,02	–	0,02	0,005	$\leqq$ 5	134	22
3.	Doux non calmé.	0,17	0,48	0,02	0,01	0,05	Né	0,006	11	138	42
4.	Doux calmé (Al).	0,16	0,38	0,04	0,08	0,01	Né	0,012	6	155	27
5.	Doux calmé (Ti).	0,05	0,38	0,23	0,02	0,02	0,39	0,005	Né	Né	Né

Les traitements thermiques ont été choisis de manière à retenir en solution solide (C + N) par refroidissement à l'air calme d'échantillons de 5 mm d'épaisseur après passage au point Ac_3 (normalisation « trait. A »).

Un second traitement de mise en solution au point Ac_1, suivi de trempe dans l'eau salée a retenu dans le fer α la teneur maximale d'interstitiels (« trait. B »), et un troisième traitement à 500°C, effectué à la suite des deux précédents, tout en précipitant la majeure partie du carbone devait maintenir l'azote en solution solide par trempe à l'eau salée (« trait. C »).

Les teneurs en carbone et azote dissoutes ont été mesurées par la méthode de l'amortissement interne et par la résistivité électrique; leur « mobilité » par essais de traction dans l'intervalle de 20 à 300°C et en opérant avec une vitesse de traction de 7.10^{-6} cm.s^{-1}. Dans ces conditions, les déplacements des atomes interstitiels avec les dislocations font apparaître des diagrammes continus et discontinus, soit dans le palier, soit dans tout le diagramme.

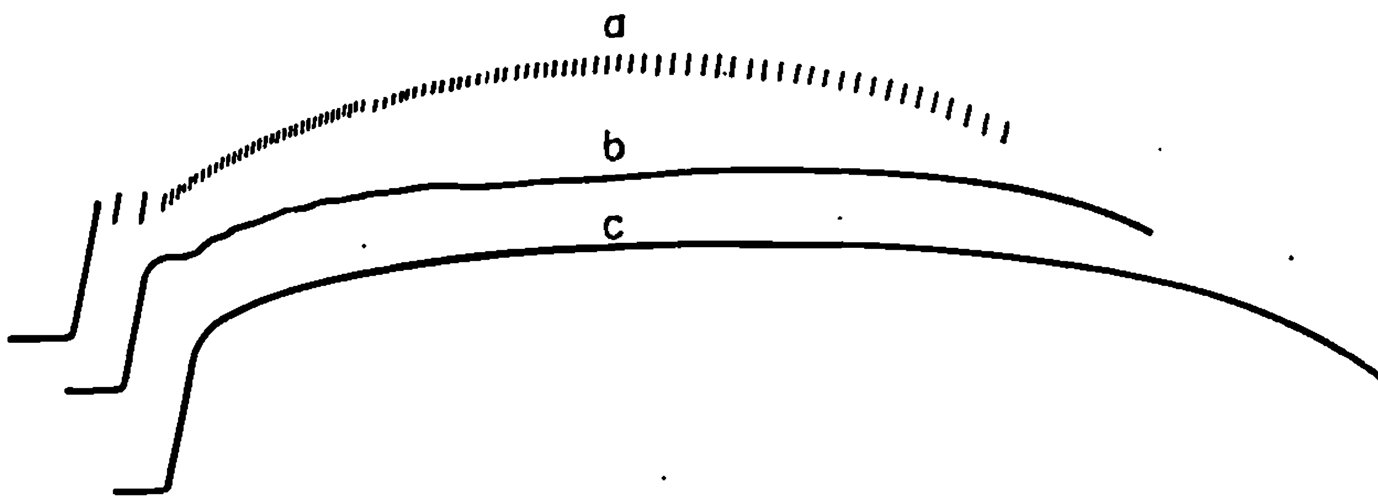


Fig. 1. — Courbes de traction à 100°C.
(*a*) Acier 1 : État A ($C + N = 32.10^{-6}$); (*b*) Aciers 2 et 4 : État A ($C + N \leq 6\ 10^{-6}$); (*c*) Acier 5 : État A, B ou C ($C + N = 0.10^{-6}$).

L'examen du tableau I conduit aux remarques suivantes :

La teneur en C + N diminue de 32.10^{-6} avec C = 0,06 % après normalisation, à 11.10^{-6} avec C = 0,17 %. En présence d'aluminium ou Al + Ti, elle n'est plus que de 5 à 6.10^{-6}, à la limite de sensibilité de la méthode de mesure par amortissement interne.

Après trempe au point Ac_1, la solubilité est de 220.10^{-6} pour C = 0,06 et seulement de 140 avec C = 0,17 %. Dans ce cas, la solubilité du carbone n'est pas modifiée par les faibles teneurs en aluminium, mais diminue sensiblement en présence de traces de titane (acier n° 2).

Avec la trempe à 500°C, on trouve 60 à 40.10^{-6}, soit la majeure partie de l'azote en solution avec les aciers exempts d'aluminium et de titane, alors qu'en présence de ces éléments il reste environ 20 à 30.10^{-6} de carbone dans le fer α.

Le domaine des températures dans lequel se manifeste le phénomène A. Portevin-F. Le Châtelier dépend, d'une part des teneurs en éléments d'insertion, d'autre part de la diffusion de ces éléments, qui devient plus lente en présence d'aluminium. On observe un déplacement vers les tempé-



Fig. 2 *a*.



Fig. 2 *b*.

Fig. 2 *a*. — État normalisé (A).

Acier 1 : extra-doux non calmé.

Fig. 2 *b*. — État normalisé (A) + vieilli sous contrainte 80 mn à 110°C.



Fig. 2 *c*. — État normalisé (A) + vieilli sous contrainte 200 mn à 110°C.

Acier 5 : stabilisé au Ti.

ratures plus élevées des zones d'apparition des hachures quand, pour un même acier, on passe des traitements B à C puis A ou, pour un même traitement, de l'acier 1 à l'acier 4.

Pour l'acier 1 (état A) la précipitation de C + N au cours de la déformation se traduit par des discontinuités à la limite élastique apparente dont l'amplitude est maximale vers 100°C (*fig.* 1 *a*). La moitié des interstitiels disponibles, soit environ 15.10^{-6}, précipitent si cette déformation

est poursuivie jusqu'à la fin du palier. L'examen au microscope électronique montre que ces précipités sont surtout localisés aux joints de grains (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

En présence de faibles teneurs en aluminium ou Al + Ti, avec 5 à 6.10^{-6} d'interstitiels dans la ferrite (aciers 2, 4, état A), le palier est lisse à 100°C; la courbe de consolidation n'est que partiellement hachurée, l'amplitude des discontinuités est aussi beaucoup plus faible (*fig.* 1 *b*). Les précipités se trouvent en partie dans les sous-joints et en partie dans les joints de grains : leur densité est plus faible que dans le cas précédent.

Si les éléments interstitiels sont complètement fixés par le titane (acier n° 5), la courbe de traction ne présente plus de palier et reste lisse à toute température (*fig.* 1 *c*). Dans ce cas, la précipitation est antérieure à la déformation et sans localisation aux joints des grains (*fig.* 2 *c*).

La précipitation intergranulaire, qui accompagne les discontinuités à la limite élastique, s'observe donc pour des teneurs très faibles en C + N en solution solide, de l'ordre de 10 à 15.10^{-6}. Ces phénomènes jouent un rôle déterminant lors de l'attaque de ces aciers en les soumettant à des contraintes mécaniques dans les solutions de nitrates [2].

(*) Séance du 22 juillet 1968.

[1] A. H. Cottrell, *Symposium on the plastic deformation of crystalline solids*, Mellon Institute, Pittsburgh, 1950, p. 60.

[2] M. Hugo, M. Rolin, J. Bellot et E. Herzog, *Corrosion intergranulaire dans les nitrates et mobilité des éléments interstitiels dans la ferrite α. Cas des aciers doux, non et faiblement alliés* (*Journées des Aciers spéciaux*, Toulouse, juin 1967, à paraître dans la *Revue de Métallurgie*).

(*Centre de Recherches des Aciéries de Pompey, à Pompey, Meurthe-et-Moselle,*
Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C.N.R.S.
et *Groupe de Métallurgie physique E.N.S.M.I.M., Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude de la solubilité du soufre dans l'argent en équilibre avec des mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Jacques Oudar** et **Nisso Barbouth**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solubilité du soufre dans l'argent a été déterminée entre 600 et 900°C par une méthode de traceur en fonction de la composition de la phase gazeuse.

Les premiers résultats d'une étude de la diffusion et de la solubilité du soufre dans l'argent ont fait l'objet de Notes antérieures [(1), (2)]. La valeur obtenue pour l'énergie d'activation de diffusion massique nous avait conduits à admettre que le soufre dissous se trouve en substitution dans le réseau métallique (1). D'autre part la détermination entre 600 et 900°C des concentrations en équilibre avec le sulfure Ag_2S nous avait permis d'établir en fonction de la température la limite de composition des solutions solides argent-soufre (2).

L'étude de la solubilité en fonction de la composition de la phase gazeuse constituée de mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène a été ensuite entreprise. Par suite de l'instabilité notable du sulfure d'argent aux températures considérées (600-900°C), il était possible de faire varier la composition du mélange gazeux dans des limites assez larges; en effet si l'on se réfère aux valeurs établies antérieurement, la formation de sulfure Ag_2S intervient dans ces conditions de température pour des valeurs du rapport pH_2S/pH_2 supérieures à $1,5.10^{-1}$ (3).

L'utilisation dans ces expériences de sulfure d'hydrogène marqué au soufre 35 émetteur de rayonnement β permettait une détermination très précise des quantités dissoutes grâce à une méthode dont le principe a été décrit antérieurement (2).

Nous avons utilisé des échantillons d'argent de haute pureté (99,999 %) sous forme monocristalline dont la surface était préparée par polissage chimique dans une solution saturée d'acide chromique additionnée d'acide chlorhydrique.

Les équilibres de solubilité étaient réalisés dans un appareil avec circulation des gaz analogue à celui mis au point par l'un de nous (4). Les mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène dont les rapport pH_2S/pH_2 étaient inférieurs à 2.10^{-3} étaient obtenus au moyen de l'équilibre H_2-H_2S^*-Cu_2S^*-Cu. Pour préparer des mélanges plus riches en sulfure d'hydrogène ce dernier était condensé dans une partie de l'appareil maintenue à la température de l'azote liquide, pendant que se poursuivait la décomposition à chaud dans l'hydrogène, du sulfure cuivreux. Le sulfure cuivreux puis le piège étaient ensuite ramenés à la température ordinaire et l'on obtenait un mélange plus ou moins enrichi, suivant la durée de condensation du sulfure d'hydrogène. Pendant les expériences proprement dites les gaz circulaient en circuit fermé sur les échantillons à une vitesse

de l'ordre de 400 cm^3/mn. Grâce à une méthode radiochimique décrite par ailleurs ([5]) il était possible de déterminer en continu la composition du mélange gazeux et de s'assurer que celle-ci restait fixe pendant toute la durée de l'essai. Cette durée variable suivant la température entre quelques heures et plusieurs jours était suffisante pour que les échantillons soient entièrement saturés. Les résultats expérimentaux sont portés sur

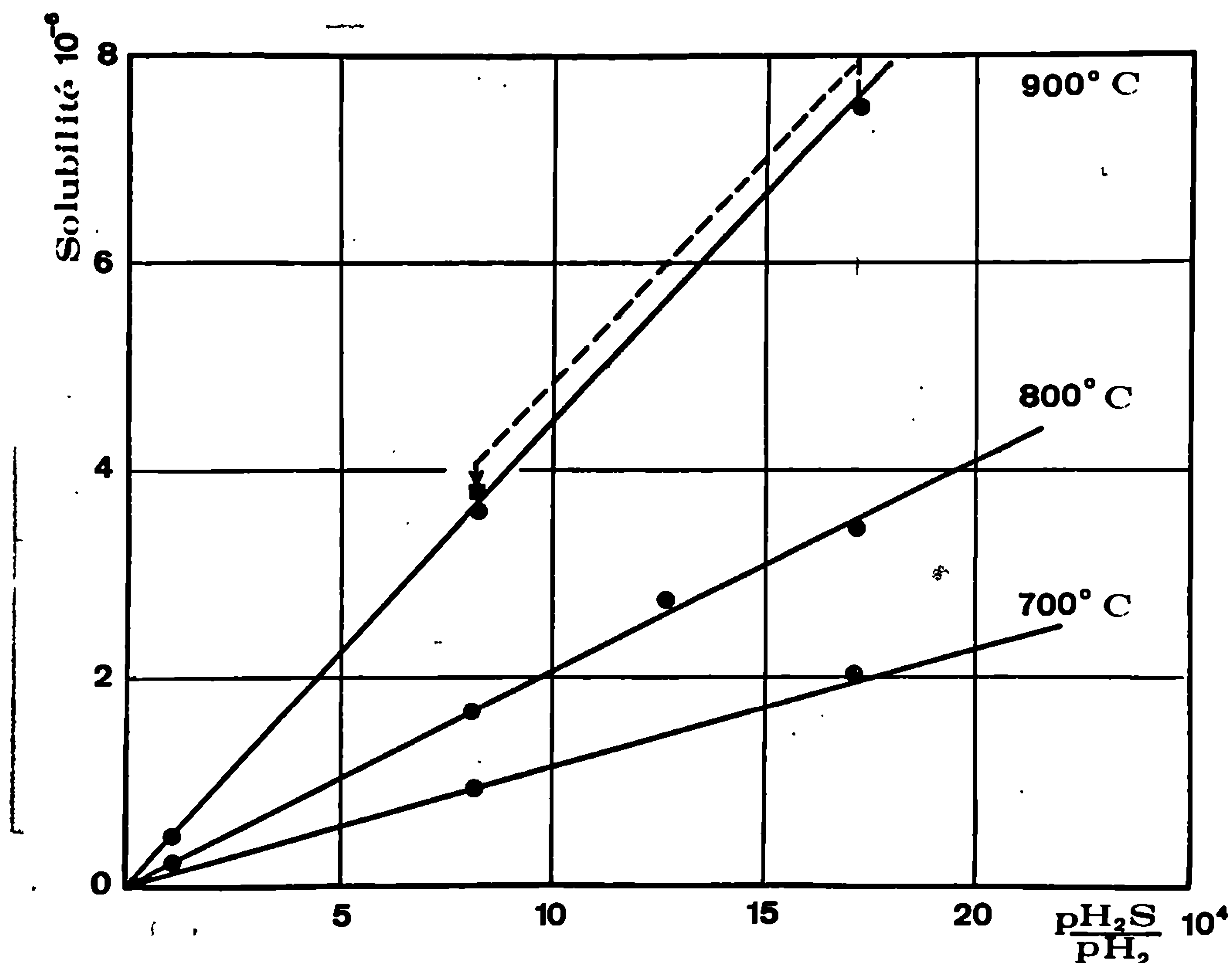


Fig. 1. — Variation de la solubilité en fonction de la composition de la phase gazeuse.

les figures 1 et 2. On constate que la solubilité est proportionnelle au rapport pH_2S/pH_2 dans un domaine très large de composition de la phase gazeuse, ce qui indique que la solution solide se comporte dans ce domaine de façon idéale. Les solubilités maximales déterminées antérieurement sont matérialisées sur les diagrammes par des droites horizontales en pointillés.

La réversibilité du phénomène a été vérifiée à 900 et à 850°C de la manière suivante : un échantillon était tout d'abord saturé à une pression en sulfure d'hydrogène déterminée et sa concentration en soufre mesurée; il était ensuite reporté à la même température et maintenu dans des conditions de pression différentes pendant une durée suffisante pour qu'un nouvel équilibre s'établisse entre le soufre dissous et l'atmosphère gazeuse. Nous avons constaté que la nouvelle concentration (point carré) se situait bien sur la courbe de solubilité. Les concentrations initiales et finales sont reliées sur les figures 1 et 2 par une courbe en pointillés.

L'équilibre de solubilité peut s'écrire :



$$H_2(g) + [S] \rightleftharpoons H_2S(g),$$

où [S] représente le soufre en solution dans l'argent.

En portant $\log(pH_2S/pH_2)$ en fonction de $1/T$ pour une concentration donnée (50.10^{-6}) on obtient une droite (*fig.* 3) dont la pente permet de calculer la chaleur de dissolution. On trouve $\Delta H = 14\,000$ cal/at-g (pro-

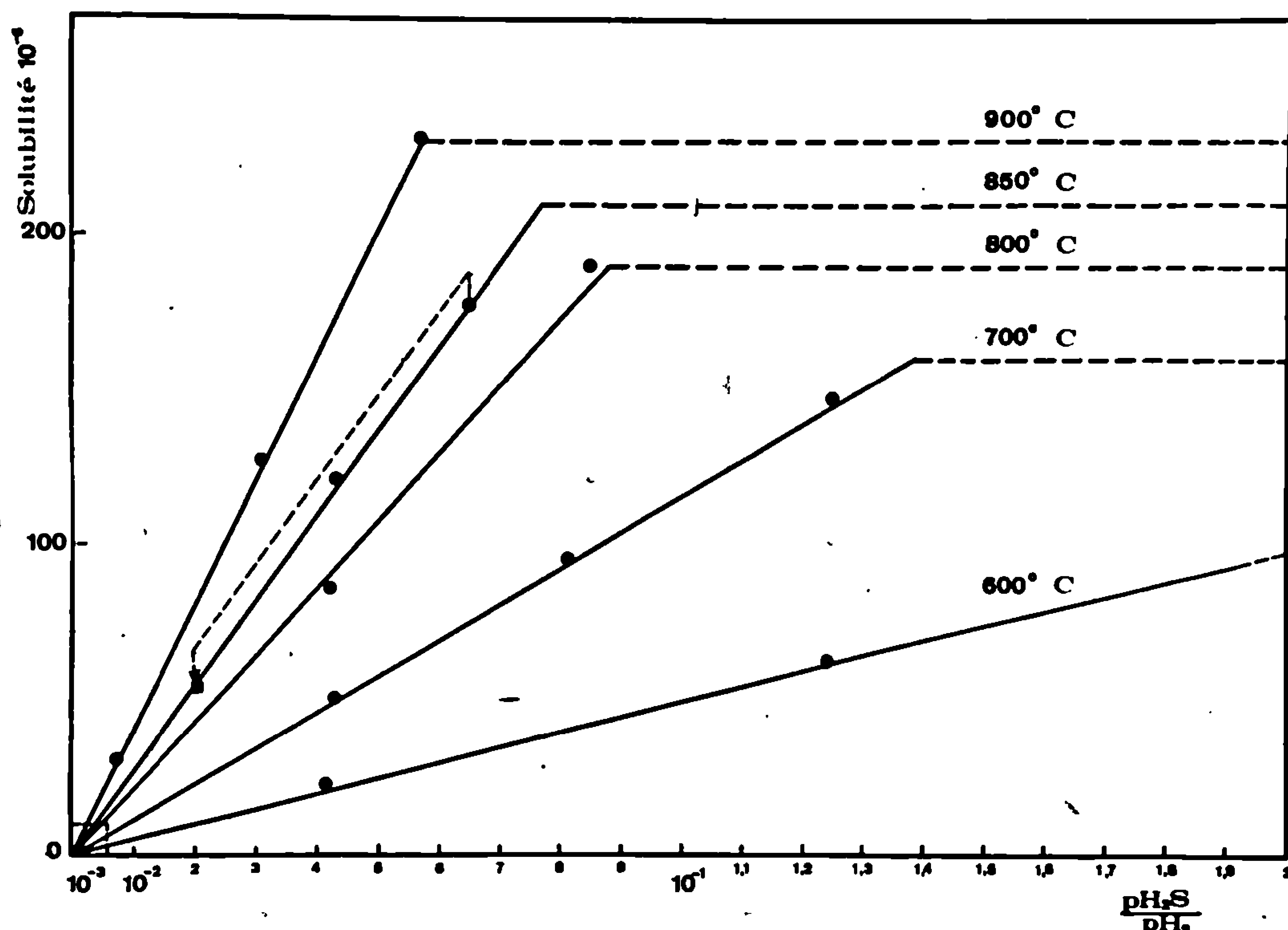


Fig. 2. — Variation de la solubilité en fonction de la composition de la phase gazeuse.

cessus endothermique). La variation de la solubilité C en fonction de la pression et de la température peut s'écrire

$$\log C_{(600-900^\circ C)} = \log \frac{pH_2S}{pH_2} + 2,2 - \frac{3\,060}{T},$$

C étant exprimé en 10^{-6} ($10^{-6} = 0,0001$ % en poids = 1 p. p. m.).

La solution solide argent-soufre n'est homogène que lorsque la pression partielle en sulfure d'hydrogène est inférieur à une valeur critique. Pour cette valeur critique la teneur en soufre du métal correspond très exactement à la concentration maximale en équilibre avec le sulfure Ag_2S à la température considérée, telle que nous l'avons mesurée précédemment dans des expériences réalisées en enceintes isothermes (courbes horizontales en pointillés). Lorsque le mélange gazeux est plus riche en sulfure d'hydrogène on observe généralement la formation de précipités dans la masse du métal et la quantité de soufre ainsi hors solution croît avec la durée de l'expérience. Ces précipités ont été identifiés par analyse à la sonde de Castaing : ils sont essentiellement constitués de soufre et d'argent; cepen-

dant la stœchiométrie de ce sulfure n'a pu être déterminée avec précision. Nous n'avons généralement pas observé dans ces conditions de sulfure à la surface des échantillons; il se forme néanmoins pour cette teneur critique en sulfure d'hydrogène un dépôt de sulfure Ag_2S dans les régions plus froides de l'enceinte expérimentale. On peut admettre parmi les hypothèses plausibles que ce composé est susceptible de se former au contact du métal

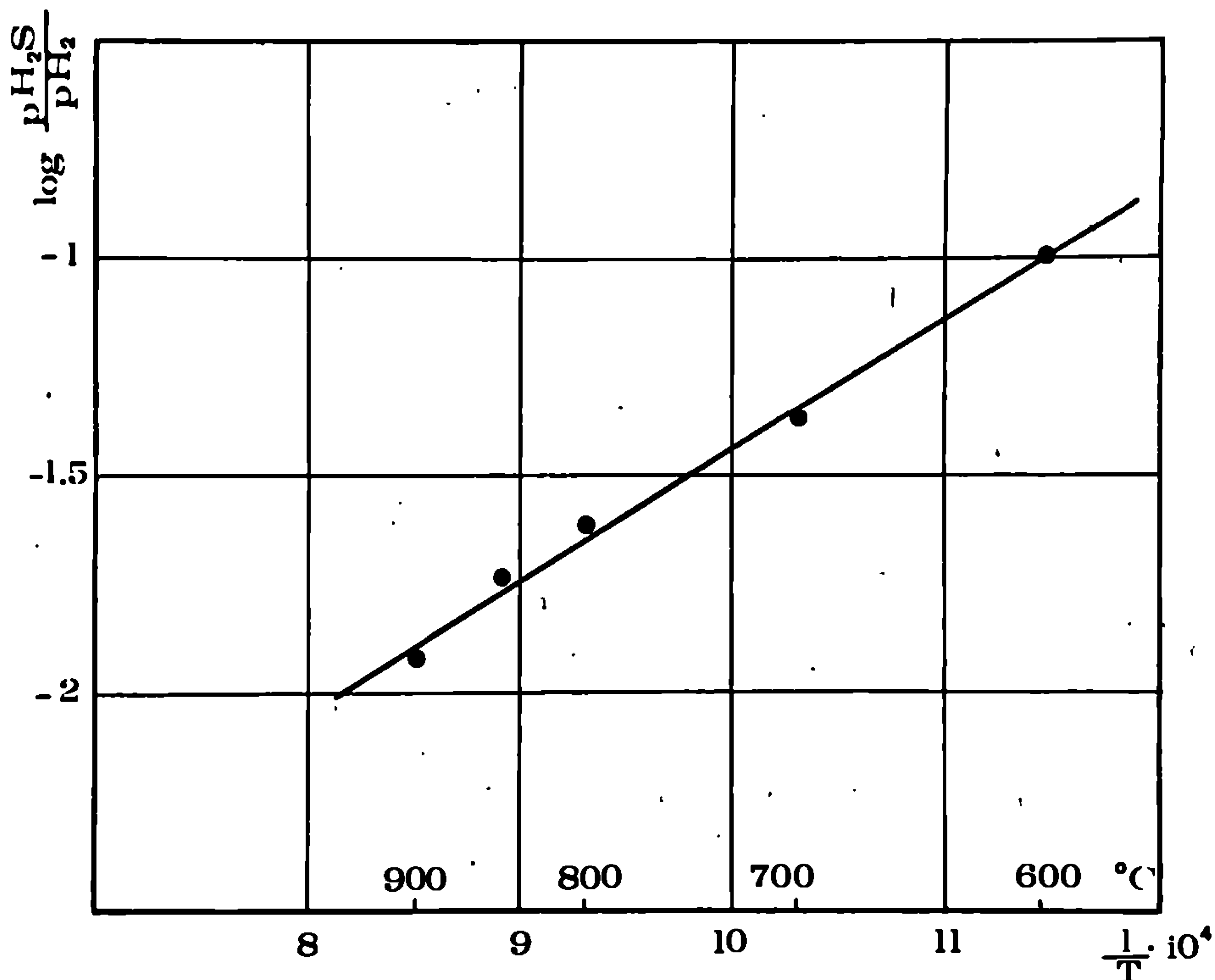


Fig. 3. — Courbe permettant la détermination de la chaleur de dissolution.

mais que sa vitesse de vaporisation est supérieure à sa vitesse de formation. Les valeurs critiques ainsi obtenues pour la formation du sulfure sont au-dessus de 600°C nettement inférieures à celles déterminées par Rosenquist ([3]). Précisons que les expériences réalisées par cet auteur consistaient à établir des équilibres $Ag\text{-}Ag_2S\text{-}H_2\text{-}H_2S$ dans un appareil avec circulation des gaz analogue au nôtre. Il est important de noter que les divergences se produisent à une température où la volatilisation du sulfure d'argent et celle de l'argent lui-même deviennent appréciables ce qui rend très difficile, voire impossible, la réalisation de conditions dans lesquelles la phase solide se trouve en équilibre avec la phase gazeuse.

(*) Séance du 24 juin 1968.

([1]) N. Barbouth, J. Oudar et J. Cabane, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1029.
([2]) N. Barbouth et J. Oudar, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2120.
([3]) T. Rosenquist, *J. Métals*, 185, 1949, p. 454.
([4]) J. Oudar, *Métaux Corrosion, Industries*, 423, 1960, p. 397.
([5]) N. Barbouth et J. Oudar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 3, 1968, p. 895-899.

(*Laboratoire de Chimie Appliquée, E.N.S.C.P.,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition du tétranitro diammine cobaltate* (III) *de potassium*. Note (*) de MM. **Pierre Devrainne** et **Bernard Belsot**, transmise par M. Georges Champetier.

La décomposition de ce sel conduit à un mélange de Co_3O_4 et de KNO_3. Les analyses de gaz montrent que ceux-ci sont constitués d'azote, d'oxyde d'azote et d'ammoniac, gaz susceptibles de réagir entre eux. L'action de l'acide amidosulfurique et des amidosulfates a aussi été envisagée.

Le sel de potassium servant à cette étude a été synthétisé de différentes manières, soit par double décomposition du sel d'ammonium avec l'acétate de potassium (1), soit par une technique d'échange d'ions à partir de l'acide $H(Co(NO_2)_4(NH_3)_2)$ et d'une résine échangeuse de cation (forme K^+). La dernière méthode conduit à des produits plus purs.

La courbe d'analyse thermopondérale effectuée sous courant d'azote sec montre que la décomposition s'effectue en un seul temps. Par contre, l'analyse thermique différentielle indique, soit une décomposition exothermique en deux temps, soit une décomposition en un seul temps auquel se superpose la fusion ou la transformation d'un composé apparaissant au cours de la réaction (*fig.* 1).

Le résidu de décomposition est constitué de Co_3O_4 et de KNO_3 (rapport 1 : 3). Ces corps sont identifiés par analyse radiocristallographique et par analyse thermique différentielle (KNO_3).

L'étude par analyse thermique différentielle de résidus provenant d'une décomposition partielle du complexe de départ apporte des résultats intéressants. Les courbes relatives aux échantillons qui viennent d'être chauffés présentent trois signaux. Le premier, endothermique, correspond au changement de structure de KNO_3. Son importance varie avec le degré de décomposition de l'échantillon. Le second, exothermique, a sa hauteur qui diminue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de décomposition. Fait intéressant, la température de début du signal décroît jusqu'à se stabiliser à une valeur de 20°C inférieure à celle du composé pur. Par contre, le troisième signal se produit à une température relativement constante. L'évolution de la température de début de décomposition montrerait qu'il y a probablement formation d'un composé intermédiaire peu stable.

Cette présence a été mise en évidence de la manière suivante :

— Un résidu de décomposition partielle est abandonné pendant 8 jours dans un dessiccateur à la température ambiante. Sa courbe d'analyse

thermique différentielle est différente de celle du résidu « frais ». Le second signal a disparu et sa température de début de décomposition est plus élevée.

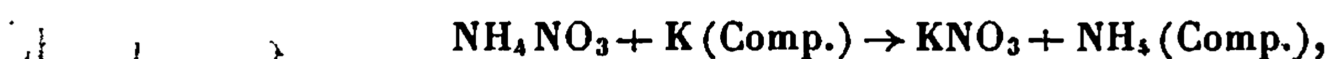
— Ce résidu « frais » est placé dans un dispositif manométrique maintenu à 25°C. On observe une élévation de la pression et aussi une perte de poids. Cette évolution est plus sensible quand l'échantillon est exposé à la lumière. La grandeur de la perte de poids indiquerait une concentration en composé instable de l'ordre de 1 %. Cette faible teneur ne nous a pas permis de l'identifier.

L'abaissement de la température de début de décomposition pourrait être aussi attribué à un effet catalytique du résidu de pyrolyse. Des expériences menées sur des mélanges complexes + Co_3O_4, complexe + KNO_3 montrent qu'il n'en est rien.

Les gaz de décomposition sont constitués primitivement d'azote, d'oxydes d'azote (NO, NO_2) et d'ammoniac. En fait, si l'on ne prend aucune précaution, NH_3 et NO_2 réagissent et donnent naissance à du nitrate d'ammonium qui se dépose sur la paroi froide du réacteur. Pour mettre en évidence NH_3, on fait passer les gaz de décomposition sur de la baryte anhydre chauffée à 150°C (à cette température, le nitrate d'ammonium, s'il se forme, ne réagit pas). On observe alors qu'il n'y a qu'un NH_3 libéré en phase gaz par mole de complexe. Si maintenant on dose le nitrate d'ammonium déposé sur la paroi lors de la décomposition, on trouve, cette fois, une quantité supérieure à celle prévue pour la réaction de NH_3 et NO_2 en phase gaz. Ceci indique que la seconde molécule d'ammoniac réagit en phase solide et qu'une partie du nitrate d'ammonium formé se sublime. En résumé, dans les gaz de décomposition, on n'observe pas d'ammoniac et seulement de très faibles quantités de NO_2. De plus, on remarque que le nitrate d'ammonium se forme dans le premier stade de la décomposition et que N_2O et NO_2 n'apparaissent que dans le second signal de l'analyse thermique différentielle du produit pur.

Pour essayer de vérifier la seconde hypothèse relative à la forme de la courbe d'analyse thermique différentielle du produit pur, on remarque que le nitrate d'ammonium se formant dans le solide peut entraîner l'apparition de signaux endothermiques (fusion ou transition) dans le domaine où le complexe se décompose. Si l'on ajoute du nitrate d'ammonium au complexe dans un rapport 1 : 1, on note une modification importante du diagramme d'analyse thermique. Celui-ci présente un signal exothermique vers 120°C qui correspond à la décomposition de $NH_4(Co(NO_2)_4(NH_3)_2)$.

Cette expérience permet d'élucider la courbe d'analyse thermique différentielle du complexe pur. Le nitrate d'ammonium qui se forme en phase solide réagit avec le sel de potassium suivant :



$$NH_4NO_3 + K\,(\mathrm{Comp.}) \rightarrow KNO_3 + NH_4\,(\mathrm{Comp.}),$$

le premier signal correspondrait alors à la décomposition de $NH_4(Co(NO_2)_4(NH_3)_2)$ qui est très exothermique. Ceci rendrait compte de la faible perte de poids observée après celui-ci. Par la suite, la température devenant trop élevée, le nitrate d'ammonium se décompose ou se

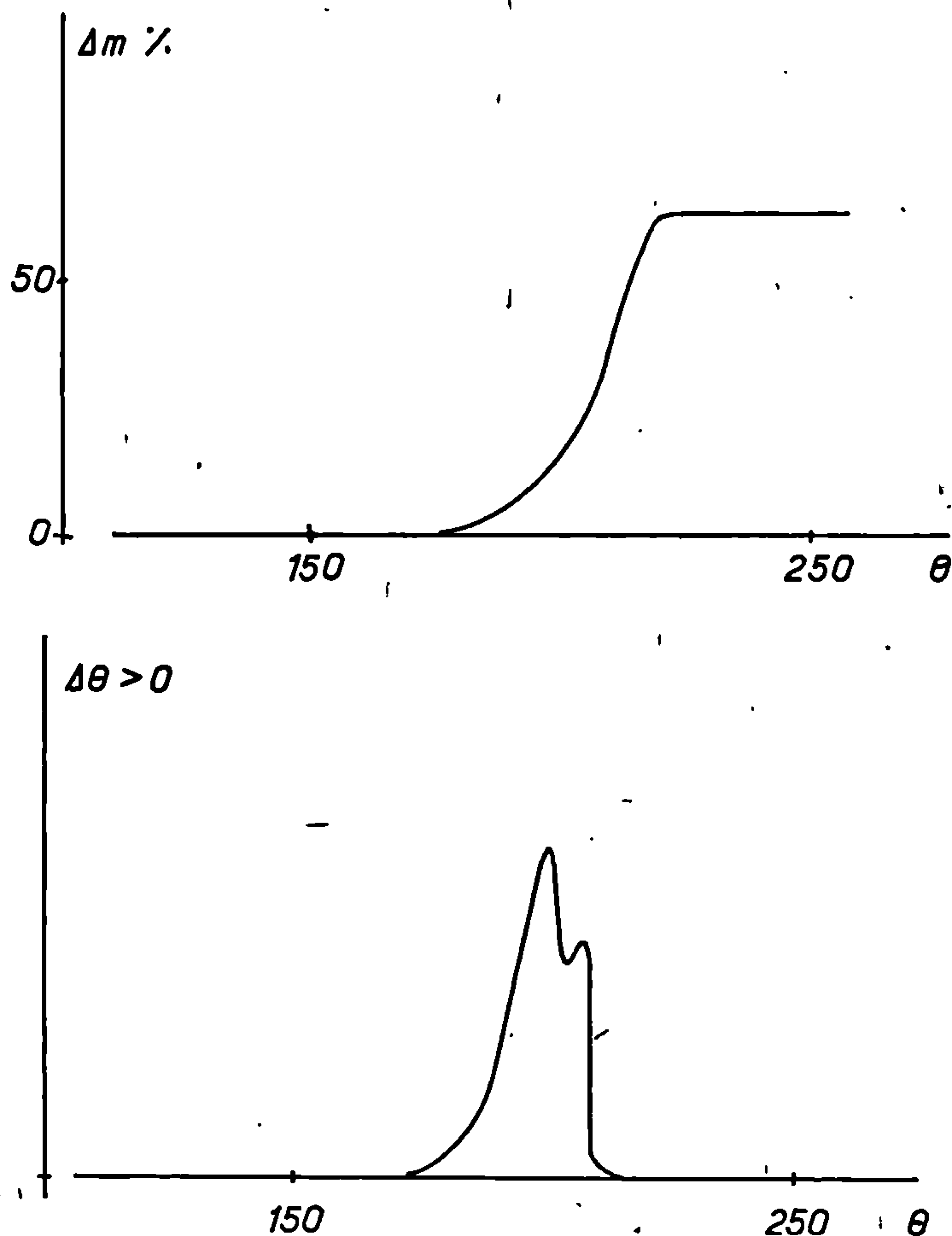


Fig. 1.

sublime et nous obtenons la courbe correspondant à la décomposition réelle du sel de potassium. La sublimation entraîne l'augmentation de la quantité de nitrate d'ammonium condensée sur la paroi. La présence de N_2O lors du second signal s'explique aussi par la destruction de ce composé.

L'action de HSO_3NH_2 et de KSO_3NH_2 sur le complexe permet aussi de faire avancer l'étude du mécanisme de la décomposition. Ces corps sont des réactifs des nitrites et nitrates [2]. Ils conduisent respectivement à la formation de N_2 et N_2O. Quantitativement, on observe qu'une seule mole de réactif réagit avec une mole de complexe, après le début de

décomposition de celui-ci, et que la quantité de N_2O dans les gaz recueillis augmente. Ces expériences montrent que les amidosulfates ne réagissent qu'avec le KNO_3 formé lors de la décomposition et que celui-ci apparaît dès le début, ce qui confirme les résultats de l'analyse thermique différentielle.

(*) Séance du 5 août 1968.

(1) JORGENSEN, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 15, 1896, p. 165.

(2) CANIS, *Revue Chimie minérale*, 1, 1964, p. 3521.

(*Laboratoire de Chimie minérale II*,
Faculté des Sciences, B.P. n° 36, *Lille*, *Nord*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Un complexe de l'hexogène : le complexe* 1 : 1 *hexogène-sulfolane.* Note (*) de MM. **Christian Michaud, Hubert Merx, Guy Poulain** et Mlle **Solange Lepage**, transmise par M. Francis Perrin.

L'hexogène forme un complexe cristallisé 1 : 1 avec le sulfolane. Il se décompose à 70°C en ses constituants. Il est dissocié dans la plupart des solvants. Ce complexe cristallise dans le système triclinique. Le spectre infrarouge a été étudié.

Les travaux de Walter Selig [1] sur les complexes de l'octogène (1.3.5.7-tétranitro-2.4.6.8-tétrahydro-tétrazocine) et de l'hexogène (1.3.5-trinitro-2.4.6-trihydrotriazine) ont conduit à la préparation de nombreux complexes de l'octogène et à un seul complexe de l'hexogène [2], le complexe 1 : 1 avec l'hexaméthylphosphorotriamide. Mais ce solvant donne aussi un complexe 2 : 1 avec l'octogène.

La nature très polaire des solvants utilisés par Walter Selig nous a conduits à étudier le sulfolane ou tétraméthylène sulfone. Ce composé nous a permis de préparer le premier complexe sélectif de l'hexogène.

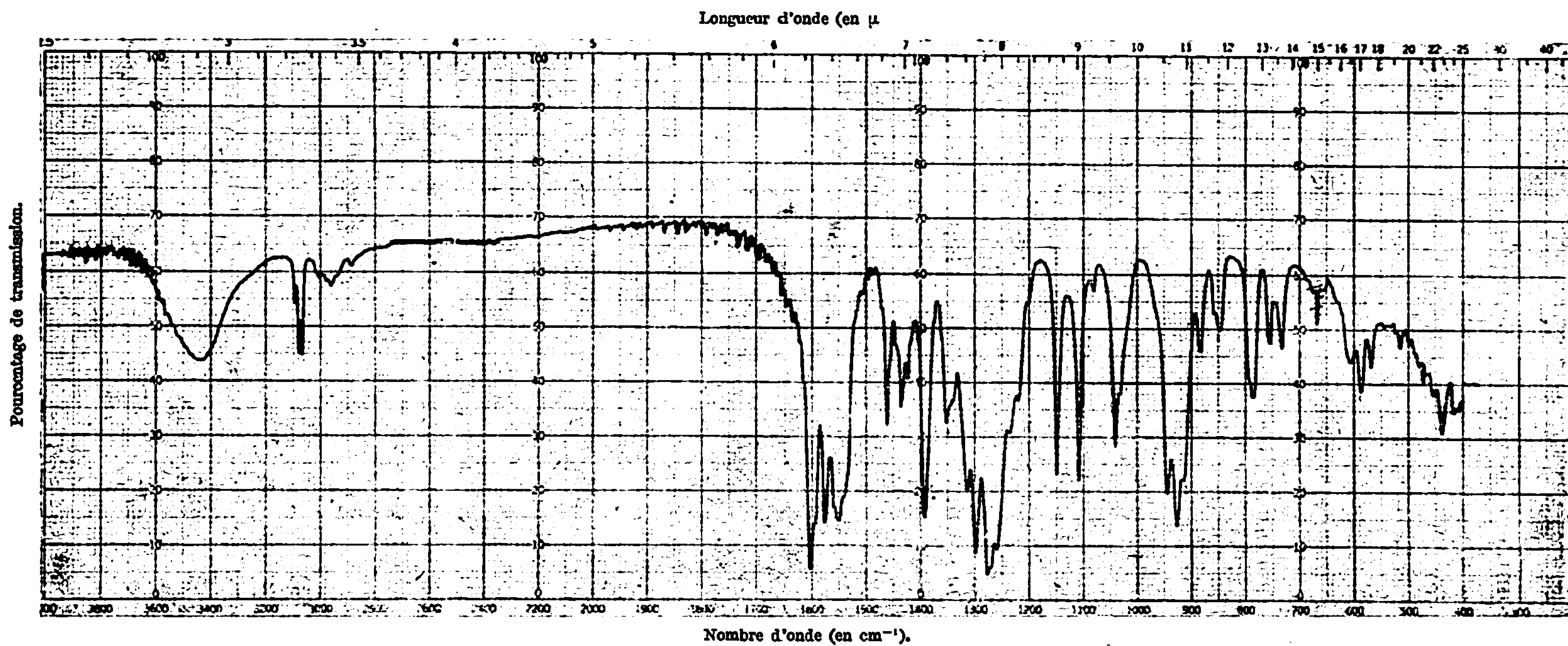
Le complexe se prépare facilement par dissolution à chaud de l'hexogène dans le sulfolane, et refroidissement à la température ambiante.

Une analyse élémentaire a permis de conclure à l'existence d'un complexe 1 : 1.

La stabilité thermique de ce complexe a été étudiée par analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique et examen au microscope sur platine chauffante. Ces trois méthodes ont montré que le complexe se dissociait à partir de 70-72°C en hexogène et sulfolane. En poursuivant le chauffage, le sulfolane s'évapore, laissant l'hexogène, lequel fond normalement à 203-204°C, puis se décompose.

Nous avons étudié la stabilité du complexe au contact de solvants de polarités très différentes, tels que le benzène, l'hexane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétone, le méthanol, l'éthanol et l'eau. Pour tous ces solvants à l'exception de l'hexane dans lequel le complexe est insoluble, la fraction passant en solution a été étudiée par chromatographie en couche mince, et la fraction non dissoute par diffraction aux rayons X. Il a été ainsi mis en évidence que d'une part, la fraction en solution était totalement dissociée, et que d'autre part, la fraction non dissoute n'était plus constituée que d'hexogène. Il en résulte que ce complexe ne peut pas être étudié en solution, ou au contact de solution, dans d'autres solvants que le sulfolane.

Le spectre infrarouge, effectué sur le complexe solide (dispersion dans du bromure de potassium) est la superposition des spectres de l'hexogène et du sulfolane, à l'exception du doublet relatif aux vibrations de



Spectre infrarouge du complexe hexogène-sulfolane.

valences des groupes CH_2 de l'hexogène remplacé par un triplet à 3 065, 3 075, 3 090 cm^{-1}.

Le spectre du complexe hexogène deutéré-sulfolane présente lui aussi une modification au niveau de la bande de vibration CD_2. Il existerait donc dans le complexe des interactions au niveau des groupements CH_2 de l'hexogène.

Il a été établi par diffraction aux rayons X que le complexe cristallise dans le système triclinique. Les caractéristiques de la maille élémentaire sont les suivantes :

$$a = 10{,}23\ \text{Å}; \qquad b = 11{,}27\ \text{Å}; \qquad c = 6{,}23\ \text{Å};$$
$$\alpha = 100°48/100; \qquad \beta = 85°92/100; \qquad \gamma = 79°38/100.$$

D'après la densité mesurée au pienomètre (1,65), nous avons calculé que la maille élémentaire contenait deux molécules de complexe. La densité théorique est alors de 1,647.

Avec les données de la structure cristalline précédemment décrite, nous avons à l'aide d'un ordinateur, calculé la suite des distances réticulaires d_{hkl}, du diagramme de poudre. Les valeurs ainsi obtenues, coïncident parfaitement avec les valeurs expérimentales.

Une étude de la morphologie montre que le complexe cristallise dans l'holoédrie du système triclinique.

—

(*) Séance du 12 août 1968.

(1) W. Selig, *Explosivstoffe*, 4, 1967, p. 76-88.
(2) W. Selig, *Explosivstoffe*, 8, 1966, p. 174-177.

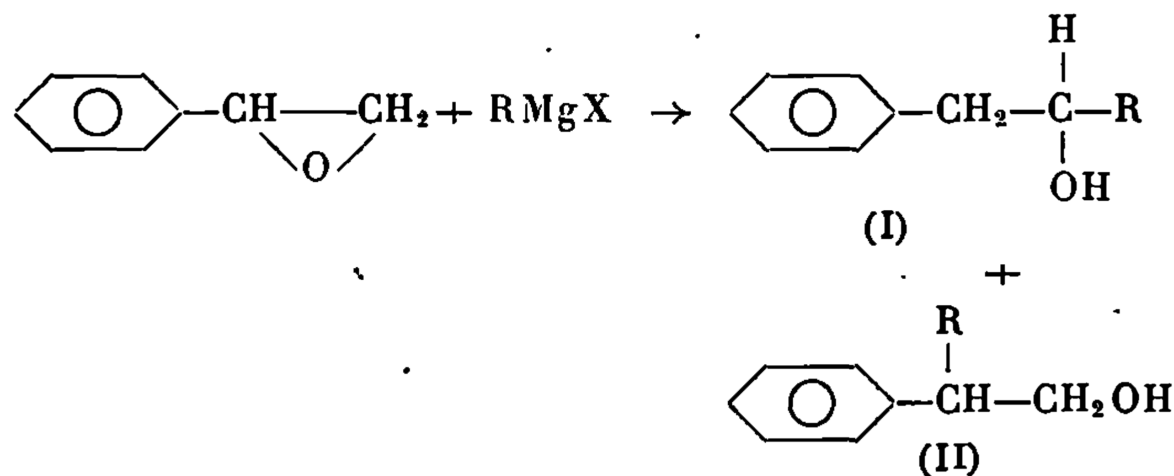
(*C. E. A., Établissement* T, B. P. n° 7, *Sevran, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des organozinciques de type allylique vis-à-vis des époxydes.* Note de M. **David Abenhaïm**, Mme **Erica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

Contrairement à leurs homologues saturés, les organozinciques de type allylique présentent un caractère nucléophile suffisant pour ouvrir le pont époxydique par une réaction lente et univoque. La présence d'halogénures métalliques isomérise l'époxyde et conduit à un mélange de deux alcools.

La réactivité des organométalliques vis-à-vis des époxydes dépend essentiellement du caractère nucléophile de l'organométallique et de la présence éventuelle d'halogénures métalliques.

Notamment, il a été montré que la réaction d'un réactif de Grignard sur l'oxyde de styrène conduit à un mélange de deux alcools selon le schéma (1) :

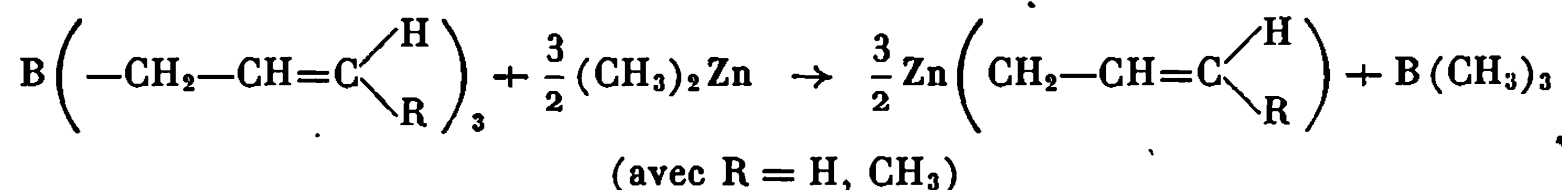


(R aliphatique saturé)

Signalons que le dialcoylmagnésium R_2Mg conduit exclusivement à l'alcool (II), que R_2Zn n'est pas assez nucléophile pour ouvrir le pont époxydique, que ($R_2Zn + 2\,MgBr_2$) conduit exclusivement à l'alcool (I).

Les organozinciques de type allylique présentant un caractère nucléophile supérieur à celui de leurs homologues saturés (2), il nous a paru intéressant d'en étudier la réactivité à l'état pur, et l'influence éventuelle d'halogénures métalliques additionnés.

A. Réactivité des organozinciques de type allylique. — Les organozinciques ont été obtenus purs, par réaction d'échange avec l'organoborique correspondant, selon le schéma [(3), (4)] :



(avec $R = H, CH_3$)

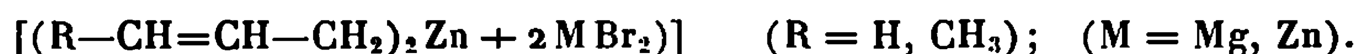
L'organozincique est alors solubilisé dans le diéthyléther et amené à réagir vis-à-vis des époxydes.

TABLEAU I.

	Époxyde.	Alcool obtenu.	Rdt % (3 h à température ambiante).	
Diallylzinc...	$CH_3-\underbrace{CH-CH_2}_{O}$	$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	26	
Dicrotylzinc...	$CH_3-\underbrace{CH-CH_2}_{O}$	$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH(CH_3)-CH=CH_2$	17	
			Rdt % 1 h à 35°.	Rdt % 6 h à 35°.
Diallylzinc...	$C_6H_5-\underbrace{CH-CH_2}_{O}$	$C_6H_5-CH(CH_2OH)-CH_2-CH=CH_2$	40	75
Dicrotylzinc...	$C_6H_5-\underbrace{CH-CH_2}_{O}$	$C_6H_5-CH(CH_2OH)-CH(CH_3)-CH=CH_2$	33	–

B. INFLUENCE DES HALOGÉNURES MÉTALLIQUES. — Au milieu réactionnel sont ajoutés des halogénures métalliques $MgBr_2$ et $ZnBr_2$, obtenus par action du dibromo-1.2 éthane sur le métal, dans le diéthyléther.

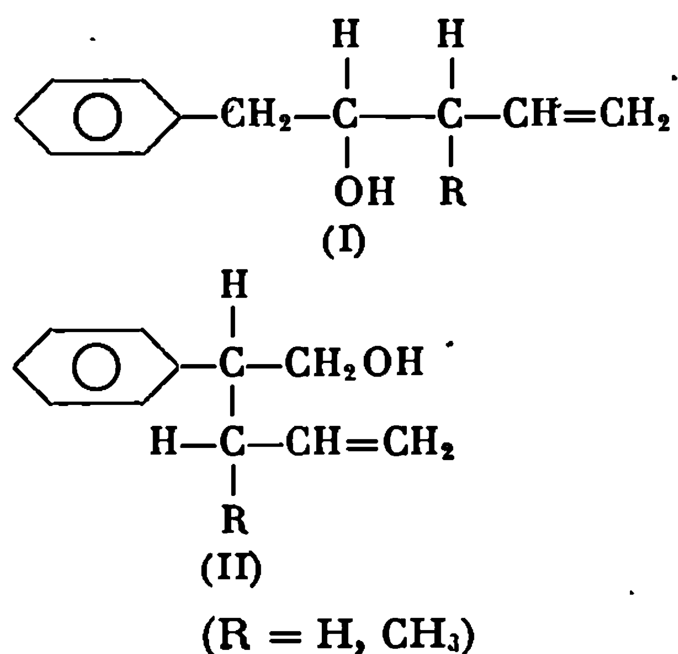
On reconstitue ainsi l'organométallique



$$[(R-CH=CH-CH_2)_2Zn + 2MBr_2)] \quad (R = H, CH_3); \quad (M = Mg, Zn).$$

L'oxyde de styrène est alors ajouté et le temps de réaction est de 1 h à + 35°C.

La réaction conduit aux alcools :



$$C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CH(R)-CH=CH_2 \quad (I)$$

$$C_6H_5-CH(CH_2OH)-CH(R)-CH=CH_2 \quad (II)$$

(R = H, CH_3)

TABLEAU II.

	Époxyde.	% (I).	% (II).
Diallylzinc + 2 $MgBr_2$	C_6H_5—CH—CH₂ (—O—)	80	20
» + 2 $ZnBr_2$	C_6H_5—CH—CH₂ (—O—)	70	30
Dicrotylzinc + 2 $MgBr_2$	C_6H_5—CH—CH₂ (—O—)	55	45
» + 2 $ZnBr_2$	C_6H_5—CH—CH₂ (—O—)	60	40

CONCLUSION. — Contrairement à leurs homologues saturés, les organozinciques de type allylique, lorsque le milieu est exempt d'halogénures métalliques, présentent une nucléophilie suffisante pour ouvrir le pont époxydique.

La réaction est alors lente et univoque, alors qu'elle est très rapide avec les organomagnésiens allyliques.

La présence éventuelle d'halogénures métalliques ($MgBr_2$, $ZnBr_2$) est susceptible d'isomériser l'oxyde de styrène en phénylacétaldéhyde.

Si l'organozincique R_2Zn est aliphatique saturé, il conduit exclusivement à l'alcool (I), alors que pour les organozinciques de type allylique la nucléophilie est suffisante pour conduire également à l'alcool (II), dans une proportion de 20 à 30 % pour le diallylzinc et de 40 à 45 % pour le dicrotylzinc. Dans ce dernier cas, les deux alcools présentent une transposition allylique complète.

Ces réactions étant lentes et univoques, nous ont amenés à déterminer le ρ de Hammett de la réaction, afin d'en préciser le mécanisme. Des travaux dans ce sens sont en cours dans notre laboratoire.

(1) J. P. DENIAU, E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1560.
(2) D. ABENHAÏM, E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1313.
(3) K. H. THIELE et P. ZDUNNECK, *J. Org. Chem.*, 4, 1965, p. 10-17.
(4) K. H. THIELE, G. ENGELHARDT, J. KÖHLER et M. ARNSTEDT, *J. Org. Chem.*, 9, 1967, p. 385-393.

(*Laboratoire de Synthèse organique*, Bâtiment 410,
Faculté des Sciences d'Orsay, *Essonne*.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 24 juin 1968.)

Note présentée le 20 mai 1968, de MM. *Pierre Mazerolles*, *Jacques Dubac* et *Michel Lesbre*, Synthèse des hydrogéno- et halogénogermacyclobutanes, et réactivité vis-à-vis des réactifs nucléophiles :

Page 1794, après la 4e équation, *au lieu de* $R' = n\text{-}C_4H_9$; $R' = n\text{-}C_6H_{13}$, *lire* $R' = n\text{-}C_6H_{13}$; $R' = n\text{-}C_4H_9$.

Page 1796, tableau I, 14e composé, *au lieu de* $C_3H_6GeRCH{=}CHC_6H_{13}$, *lire* $C_3H_6GeRCH{=}CHC_4H_9$.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Saturation diélectrique des mélanges liquides en tenant compte de l'anisotropie moléculaire.* Note de MM. **Jean-Marie Thiébaut**, **André Weisbecker** et Mlle **Chantal Ginet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le point de départ est la relation déduite à partir du modèle de Onsager, qui s'écrit, pour un mélange, avec les notations classiques (1) :

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E = \sum_i \frac{N_i}{1 - f_i \alpha_i} (\mu_i \langle \cos\theta_i \rangle + \gamma \alpha_i E).$$

La moyenne d'orientation des dipôles $\langle \cos\theta_i \rangle$ est donnée par la fonction de Langevin $L(\mu E_r/kT)$, où le champ directeur E_r se déduit du champ appliqué E, par

$$E_r = \frac{\gamma E}{1 - f\alpha}.$$

Nous adoptons ici l'évaluation que nous avons proposée (2) du rayon de cavité a_i qui conduit à une même valeur du terme $1 - f_i \alpha_i$ pour les différents constituants du mélange. Compte tenu du deuxième terme du développement de la relation de Langevin (1), nous obtenons

$$P = \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon (n^2 + 2)^2} = \sum_i \frac{4\pi N_i \mu_i^2}{9kT} - \frac{\varepsilon^2 (n^2 + 2)^2}{(2\varepsilon + n^2)^2} \sum_i \frac{4\pi N_i \mu_i^4 E^2}{135 k^3 T^3}.$$

Quand le champ appliqué E est très faible, on retrouve la relation généralisant celle de Onsager, pour les mélanges, précédemment déduite (2). L'apparition de la saturation se traduit par une variation $\Delta\varepsilon$ de la constante diélectrique pour un champ appliqué E, telle que l'on ait

$$-F \frac{\Delta P}{E_r^2} = -\frac{\Delta\varepsilon}{E^2} \frac{(2\varepsilon^2 + n^4)(2\varepsilon + n^2)^2}{\varepsilon^4 (n^2 + 2)^4} = \frac{4\pi}{135 k^3 T^3} \sum_i N_i \mu_i^4.$$

On aura ainsi, en posant $-F(\Delta P/E_r^2) = y$,

$$y = \frac{N_1}{N_1^0} y_1 + \frac{N_2}{N_2^0} y_2,$$

où N_1^0, N_1, y_1 sont relatifs au constituant 1 pur et de même pour N_2^0, N_2, y_2; soit, en introduisant les valeurs moléculaires v_1 et v_2 ($N_1^0 v_1 = 1$, $N_2^0 v^2 = 1$) :

$$y = N_1 v_1 y_1 + N_2 v_2 y_2,$$

ce qui montre que l'on doit avoir une représentation linéaire en portant y en fonction du volume partiel de l'un ou l'autre constituant ($N_1 v_1$ ou $N_2 v_2$). Ce résultat est vérifié avec une excellente approximation par les mesures effectuées ([4]) sur les mélanges $CHCl_3$-CH_3CCl_3 de deux substituants polaires sans interactions notables (*fig.* 1).

La représentation est beaucoup moins bonne dans le cas du mélange CCl_4-$CHCl_3$, ce qui est, à première vue, surprenant (*fig.* 2). Nous interprétons cette anomalie en faisant intervenir l'anisotropie de la molécule de chloroforme qui joue un rôle moindre dans le premier cas du fait des variations beaucoup plus faibles de la constante diélectrique du milieu.

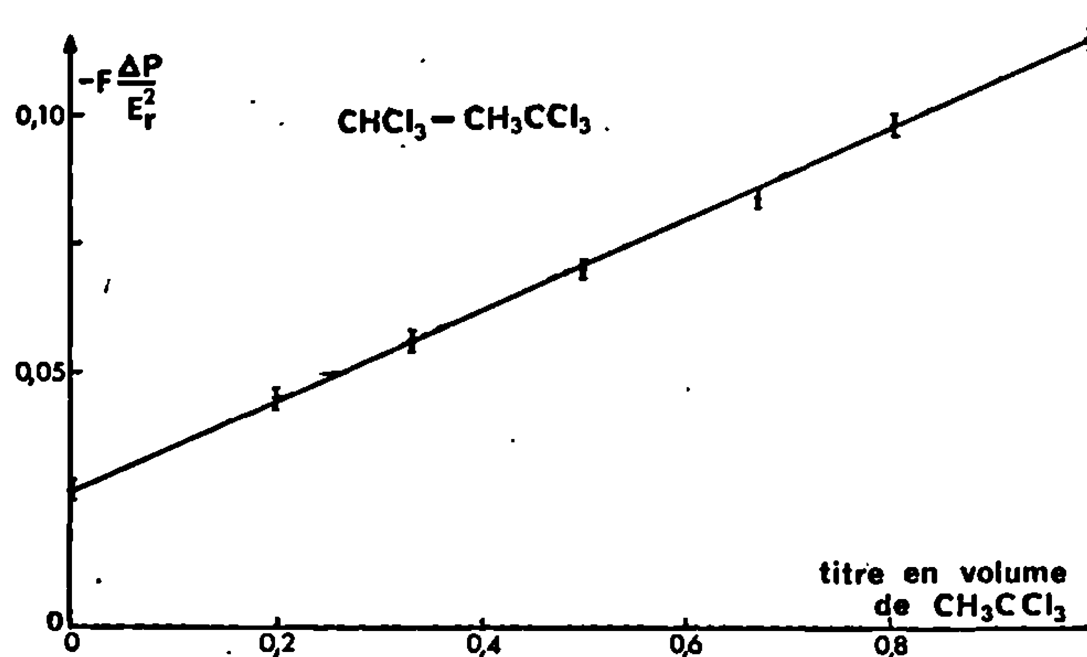


Fig. 1.

Nous pouvons tenir compte de l'anisotropie moléculaire ([3]) en introduisant les facteurs correctifs suivants :

a. $1 - \lambda(\varepsilon)\xi_i$, où $\lambda(\varepsilon) = 3(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ et où, pour le constituant i, $\xi_i = A_i - 1/3$ représente l'excès sur la valeur moyenne du coefficient de champ interne, suivant l'axe r, pour un ellipsoïde de révolution;

b. $1 - F_{ir}$, où

$$F_{ir} = \frac{2(\varepsilon - 1)(\varepsilon_\infty - 1)}{3(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}\left(\eta_{ir} + \frac{(1 + \eta_{ir})\xi_i}{1 - \lambda\xi_i}\left[3 - \frac{9}{2}\left(\xi_i + \frac{1}{3\varepsilon + 1}\right)\right]\right),$$

où $\eta_i = [(\alpha_1 - \overline{\alpha})/\overline{\alpha}]_i$, définit l'anisotropie de la polarisabilité pour le constituant i (α_1 se rapportant à l'axe r);

c. $1 + G_{ir} = (1 - \lambda\xi_i)^{-1}(1 - F_{ir})^{-1}$.

On est ainsi conduit, avec les mêmes notations que ci-dessus, à la relation

$$-F\frac{\Delta P}{E_r^2} = \frac{4\pi}{135k^3T^3}\sum_i N_i\mu_i^4\left(\frac{1}{1-\lambda\xi_i}\right)^3\left(\frac{1}{(1-F_1)^3(1-F_2)}\right)_i,$$

1 et 2 se rapportant respectivement à l'axe de révolution porteur du dipôle et à un axe normal.

Cette relation a été utilisée dans le cas d'un seul constituant polaire ([4]) (mélange CCl_4-$CHCl_3$), pour lequel la variation de la constante diélectrique est importante lorsque la composition du mélange varie de 0

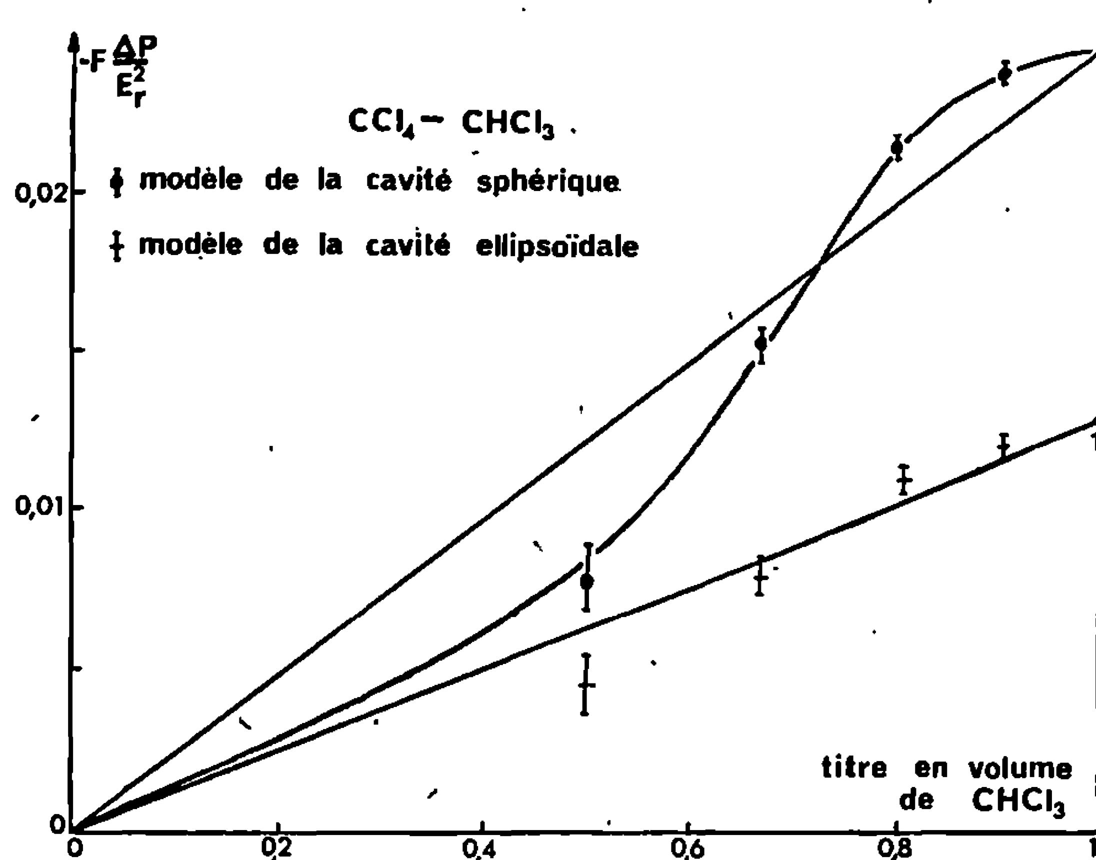


Fig. 2.

à 100 %. La courbe n° 2 montre que, compte tenu de la difficulté des mesures de saturation, la représentation de $F(\Delta P/E_r^2)$ est linéaire en fonction de la composition volumique, aux erreurs d'expériences près.

En conclusion, nos considérations utilisant, d'une part une généralisation de la relation de Onsager pour les mélanges ([2]), d'autre part une forme pratique de la correction d'anisotropie ([3]), permettent de rendre compte quantitativement des résultats relatifs aux mélanges de constituants sans interaction. Nous pensons que la méthode doit être particulièrement apte à mettre en évidence la présence dans le mélange d'associations moléculaires de moment élevé, ce qui nous a conduits à entreprendre ces recherches.

(1) C. J. F. BÖTTCHER, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, London, 1952.
(2) J. BARRIOL et A. WEISBECKER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2831.
(3) A. WEISBECKER et J. BARRIOL, *J. Chim. Phys.*, 1968 (sous presse).
(4) J. M. THIÉBAUT, *Thèse 3e cycle*, Nancy, 1968.

*(Laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences de Nancy,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 22,
Interactions moléculaires,
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul du flux de diffusion en présence d'un gradient thermique, sur une surface réactionnelle plane immergée dans une solution en mouvement laminaire. Application à la mesure du coefficient de Soret dans les liquides.* Note (*) de M. **Michel Daguenet**, présentée par M. René Lucas.

On calcule l'expression du flux de diffusion sur la surface dans le cas où celle-ci est le siège d'une réaction hétérogène du premier ordre, en tenant compte d'un gradient de température. Le résultat obtenu s'exprime simplement en fonction du coefficient de Soret et du flux de diffusion en absence de gradient thermique.

Considérons un demi-plan balayé parallèlement à sa surface par un mélange isotrope et incompressible de deux constituants avec une vitesse U_∞ loin de la surface. Soient y la distance normale à la surface, comptée positivement vers l'extérieur et x la distance parallèle à la surface comptée positivement dans le sens de l'écoulement à partir du bord d'attaque de la plaque par la solution. Supposons que l'une des substances, présente en très faible concentration, soit consommée sur la surface au cours d'une réaction hétérogène du premier ordre. Considérons un régime permanent et supposons que la vitesse V du fluide soit petite devant celle du son. Soient T_∞, c_∞ et T_0, c_0 la température et la concentration respectivement au sein de la solution et sur la surface. Supposons les gradients de température et de concentration suffisamment faibles pour que les propriétés physiques du fluide puissent être considérées comme étant indépendantes de c et de T. Nous nous proposons de calculer l'expression du flux de diffusion : $j \simeq D\,(\partial c/\partial y)_{y=0}$ sur la surface (D est le coefficient de diffusion du réactif).

Dans les conditions précédentes, l'équation de la diffusion convective s'écrit (¹) :

$$V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + Ds \frac{\partial}{\partial y}\left(c \frac{\partial T}{\partial y}\right), \tag{1}$$

s est le coefficient de Soret, V_x et V_y les composantes de la vitesse suivant les directions x et y.

Pour calculer la concentration c, il faut connaître la température T et la vitesse V. T s'obtient en résolvant l'équation du transfert de chaleur dans laquelle nous négligeons le terme de Dufour, très petit dans les liquides (¹), et la dissipation d'énergie due aux frottements :

$$V_x \frac{\partial T}{\partial x} + V_y \frac{\partial T}{\partial y} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}, \tag{2}$$

χ est la diffusivité thermique.

La vitesse s'obtient en résolvant l'équation de continuité et l'équation du mouvement :

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} = 0; \tag{3}$$

$$V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2} \tag{4}$$

(ν est la viscosité cinématique).

Les conditions aux limites sont :

Pour $y = 0$:

$$c = c_0; \quad T = T_0; \quad V_x = V_y = 0; \quad D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = kc_0. \tag{5}$$

La dernière condition exprime que le nombre de particules qui réagissent par unité de surface et de temps est égal au nombre de particules atteignant l'unité de surface par unité de temps (k est la constante de vitesse de la réaction hétérogène).

Pour $y = \infty$:

$$c = c_\infty; \quad T = T_\infty; \quad V_y = 0; \quad V_x = U_\infty. \tag{6}$$

Posons

$$\left\{\begin{array}{l} V_x = \dfrac{\partial \psi}{\partial y}; \quad V_y = -\dfrac{\partial \psi}{\partial x}; \quad \psi(x, y) = \varphi_{(u)}(\nu U_\infty x)^{\frac{1}{2}}; \\ u = \dfrac{y}{2}\left(\dfrac{U_\infty}{\nu x}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad u = \dfrac{\nu}{D}; \quad \lambda = \dfrac{\nu}{\chi}. \end{array}\right. \tag{7}$$

Les équations (1) à (4) et les conditions (5) et (6) deviennent

$$c'' + \mu\varphi c' = -s(cT')'; \tag{8}$$

$$T'' + \lambda\varphi T' = 0; \tag{9}$$

$$\varphi''' + \varphi\varphi'' = 0. \tag{10}$$

Pour $u = 0$:

$$c = c_0; \quad T = T_0; \quad \varphi = \varphi' = 0; \quad c'_0 = Kc_0 \quad \text{avec} \quad K = \frac{2k}{D}\left(\frac{U_\infty}{\nu x}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{11}$$

Pour $u = \infty$:

$$c = c_\infty; \quad T = T_\infty; \quad \varphi = \varphi_\infty; \quad \varphi' = 2. \tag{12}$$

Les dérivées sont prises par rapport à la variable u.

Les solutions générales de (10) et de (9) satisfaisant aux conditions aux limites sont connues [(2), (3), (4)]. La résolution de (8) est assez délicate. Néanmoins, étant donnée la petitesse du coefficient de Soret dans les liquides (de l'ordre de 10^{-2} deg^{-1}) nous la résoudrons par approximations successives : dans une première approximation, nous négligeons le deuxième membre, puis, dans une seconde approximation nous portons la solution ainsi obtenue dans le second membre de (8). La solution géné-

rale de l'équation ainsi obtenue donne, compte tenu des conditions aux limites (ce résultat est dû à M. Boutet de Monvel) :

$$(13)\qquad \frac{j}{j^0} = 1 - s\tau\left[\frac{\lambda}{\lambda-\mu}\left(\frac{\alpha}{\beta(1+\alpha)\mathrm{K}} - 1\right) + \frac{\mathrm{K}\,\delta(\lambda+\mu)}{\beta(\lambda-\mu)(1+\alpha\mathrm{K})}\right],$$

avec

$${}^0 = \mathrm{D}\left(\frac{\partial c^0}{\partial y}\right)_{y=0} \qquad \text{(flux correspondant à la première approximation);}$$

$$\tau = \mathrm{T}_\infty - \mathrm{T}_0; \qquad \alpha = \int_0^\infty \mathrm{L}^\mu(t)\,dt; \qquad \beta = \int_0^\infty \mathrm{L}^\lambda(t)\,dt;$$

$$\mathrm{L} = \exp\left(-\int_0^x \varphi(z)\,dz\right); \qquad \delta = \int_0^\infty \mathrm{L}^\mu(z)\,dz\int_0^z \mathrm{L}^\lambda(t)\,dt.$$

Les quantités λ, μ, T sont supposées connues et il est possible de trouver des valeurs asymptotiques par α et δ en remplaçant dans leur équation de définition la fonction φ par le premier terme du développement proposé par Blasius [2]. Pour $\lambda \sim 10$ et $\mu \sim 10^3$ il vient alors à mieux que 1 % : $\alpha = 0{,}897\,(0{,}221\,\mu)^{-1/3}$ et $\delta = 0{,}449\,(0{,}221\,\mu)^{-2/3}$. La quantité β doit être calculée et le tableau que nous donnons a été obtenu par M. Pouget à l'aide des valeurs de φ déterminées par Howarth [3].

λ...	$\lambda \to 0$		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
β...	$\beta \simeq \sqrt{\pi/4\lambda}$		2,9	2,52	2,256	2,0638	1,9165	1,8002	1,7061
λ...	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2
β...	1,6281	1,5622	1,5065	1,4133	1,3395	1,2789	1,2280	1,1842	1,1461
λ...	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0
β...	1,1125	1,0825	1,0554	1,0309	1,0085	0,9879	0,9690	0,9514	0,9350
λ...	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8
β...	0,9197	0,9053	0,8918	0,8791	0,8670	0,8556	0,8448	0,8345	0,8247
λ...	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6
β...	0,8153	0,8064	0,7978	0,7817	0,7817	0,7741	0,7668	0,7598	0,7530
λ...	7,8	8,0	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0	9,2	9,4
β...	0,7464	0,7401	0,7340	0,7281	0,7223	0,7168	0,7114	0,7062	0,7011
λ...	9,6	9,8	10,0	10,2	10,4	10,6	10,8	11,0	12,0
β...	0,6961	0,6913	0,6867	0,6821	0,6777	0,6734	0,6692	0,6651	0,6460
λ...	13,0	14,0	15,0			$\lambda > 15$			
β...	0,6289	0,6134	0,5994			$\beta \simeq 0{,}897\,(0{,}221\,\lambda)^{-1/3}$			

Un cas intéressant à préciser est celui d'une réaction très rapide. Il vient alors

$$(14)\qquad j = j^0\left(1 - s\tau\frac{\delta(\lambda+\mu)}{\alpha\beta(\lambda-\mu)}\right) \qquad \text{avec } j^0 = 0{,}34\,\mathrm{D}c_\infty \mathrm{U}^{2}\mu^{\frac{1}{3}}(\nu x)^{-\frac{1}{2}} \quad [4].$$

On remarque que j est bien proportionnel à $U_\infty^{1/2}$ comme on pouvait s'y attendre [(5), (6)]. Le coefficient des τ est de l'ordre de 10^{-4}. Si τ est de l'ordre de 10, comme s est de l'ordre de 10^{-2}, la différence relative entre j et j^0 est de l'ordre de 10^{-2}. Si l'on veut donc déterminer le coefficient de Soret à l'aide de (14), les mesures de flux doivent être très précises. L'exemple d'une réaction électrochimique se déroulant sur la surface (la solution contenant un électrolyte support) serait intéressant à considérer. Cette situation est la même lorsque la surface est un disque tournant (4).

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) V. G. Levitch, B. C. Markin et Yu. G. Chirkov, *Electrochimia*, 1, vol. 12, 1965, p. 1416.

(2) H. Blasius, *Z. Math. Phys.*, 56, 1908, p. 1.

(3) L. Howarth, *Proc. Roy. Soc.*, London, A, 164, 1938, p. 547.

(4) V. G. Levitch, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, N. J., 1962, trad. angl.

(5) M. Daguenet, *Thèse*, Paris, 1965, C.E.D.O.C.A.R. (sous presse).

(6) M. Daguenet, *Int. J. Heat and Mass Transfer*. (sous presse).

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Département de Chimie, Faculté des Sciences d'Alger,
2, *rue Didouche-Mourad, Alger.*)

THERMOCHIMIE. — *Entropies de fusion du bismuth et de la phase γ du système tellure-thallium.* Note (*) de MM. ROBERT CASTANET, JEAN-PIERRE BROS et MARC LAFFITTE, transmise par M. Albert Tian.

Cette Note rend compte de la détermination de l'entropie de fusion du bismuth et de la phase Tl_5Te_3. Nous avons trouvé :

$$\Delta S_{Bi} = 4,89 \pm 0,03 \text{ cal.}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{.mole}^{-1},$$
$$\Delta S_{Tl_5Te_3} = 2,57 \pm 0,15 \text{ cal.}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{.mole}^{-1}.$$

Ce dernier résultat indique que la phase Tl_5Te_3 est également désordonnée à l'état solide et à l'état liquide.

1. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'appareil est le microcalorimètre Tian-Calvet [1] qui nous a servi pour nos précédents travaux [2]. Nous l'avons utilisé en analyse enthalpique différentielle pour déterminer la chaleur de fusion de la phase γ du système tellure-thallium ($N_{Tl} \simeq 0,625$, ce qui correspond à la formule Tl_5Te_3). L'étalonnage a été effectué comme précédemment [3] par effet Joule. Nous avons également mesuré l'enthalpie de fusion du bismuth.

Le solide à étudier est contenu dans une ampoule, scellée sous vide, placée dans une cellule calorimétrique ordinaire. Les vitesses de chauffe de l'appareil se trouvent dans l'intervalle 8 à 18°C.h^{-1}. Les quantités de métal utilisées pour chaque essai sont de l'ordre de 1,5 g. Avant analyse (phase γ), les échantillons sont recuits longuement à une température inférieure d'une dizaine de degrés à leur point de fusion.

2. RÉSULTATS. — 1° *Entropie de fusion du bismuth.* — Les courbes de fusion obtenues sont du type représenté par la courbe B. On voit que le flux de chaleur entrant dans la cellule est une fonction linéaire du temps. La pente de la droite *a' b'* ne dépend que de la vitesse de chauffe. On notera les importants effets de pré- et postfusion que révèlent les parties *a'* et *b'* du thermogramme.

La valeur obtenue pour l'enthalpie de fusion du bismuth est la suivante :

$$\Delta H^{f}_{Bi} = 2\,659 \pm 15 \text{ cal.mole}^{-1},$$

ce qui correspond à une entropie de fusion :

$$\Delta S^{f}_{Bi} = 4,89 \pm 0,03 \text{ cal.}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{.mole}^{-1}.$$

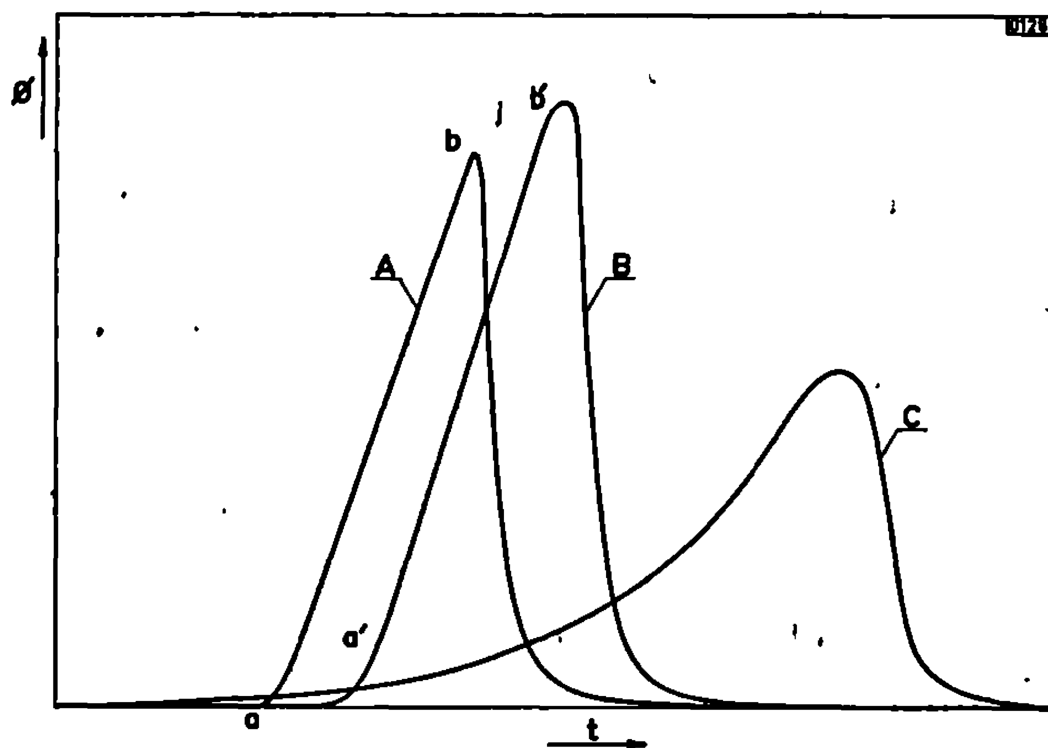
La pureté du bismuth utilisé est égale à 99,999 % en atomes.

2° *Entropie de fusion de la phase γ du système tellure-thallium.* — Rabenau [4] a trouvé que le point de fusion congruente de cette phase se situe à 453 ± 3°C, c'est-à-dire sensiblement à la même température

que celui du tellure. Son domaine de stabilité s'étend de $N_{Tl} = 0,62$ à $N_{Tl} = 0,64$ au-dessous de 420°C. C'est donc un bertholide et l'on peut s'attendre à ce que son entropie de fusion corresponde à celle d'un solide désordonné. Nous avons calculé cette entropie à l'aide des formules suivantes :

$$\Delta S_c = N_A \Delta S_A + N_B \Delta S_B - R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B), \qquad (1)$$

où ΔS_A, ΔS_B et ΔS_c sont les entropies de fusion des éléments constitutifs et du composé à la température de fusion de ce dernier.



Thermogramme de fusion : $\Phi = dq/dt$, flux de chaleur en fonction du temps t; A, étain; B, bismuth; C, phase γ.

On a donc

$$\Delta S_A = \frac{\Delta H_A^f}{T_{f,A}} + \int_{T_{f,A}}^{T_{f,c}} \Delta C_p \frac{dT}{T}, \qquad (2)$$

avec

$$\Delta C_p = C_{p,\text{liq}} - C_{p,\text{sol}}$$

Nous avons supposé que ΔC_p, à la température de fusion du composé, a la même valeur qu'à la température de fusion des éléments. Cette hypothèse a été faite par P. M. Robinson et M. B. Bever ([5]) dans un travail analogue concernant les entropies de fusion des composés à fusion congruente du système indium-tellure. On remarquera que le terme intégral relatif au tellure est nul puisque $T_{f,c} \simeq T_{f,A}$ (température de fusion de la phase γ et du tellure). L'approximation introduite est donc très valable puisqu'elle ne porte que sur l'intégrale relative au thallium, c'est-à-dire sur un intervalle de température de 150°C, alors que dans le cas du système indium-tellure elle couvre deux intervalles de 540 et 244°C.

Enfin, le dernier terme du second membre de l'équation (1) n'intervient que si l'on suppose le solide totalement ordonné et le liquide totalement désordonné.

Ce calcul donne

$$\Delta S_{dés} = 2,55 \text{ cal.}^{\circ}\text{K}^{-1}.\text{mole}^{-1},$$
$$\Delta S_{ord} = 4,23 \text{ cal.}^{\circ}\text{K}^{-1}.\text{mole}^{-1}.$$

Nous avons trouvé expérimentalement :

$$\Delta H_c^f = 1848 \pm 10 \text{ cal.mole}^{-1},$$

soit

$$\Delta S_c^f = 2,57 \pm 0,15 \text{ cal.}^{\circ}\text{K}^{-1}.\text{mole}^{-1}.$$

Ces valeurs sont les moyennes d'une dizaine d'essais. La température de fusion observée est de 446°C. Les courbes de fusion obtenues sont du type de la courbe C de la figure.

3. Discussion. — 1° *Bismuth.* — Le tableau suivant contient les résultats obtenus par différents auteurs concernant l'enthalpie de fusion du bismuth.

ΔH^f (cal.mole^{-1})	Date.	Réf.
2 600	1952	[6]
2 630	1956	[7]
2 680	1957	[8]
2 659	1968	Ce travail

Notre valeur de ΔH^f tient naturellement compte des phénomènes de pré- et postfusion visibles sur la courbe. Ces phénomènes, observés par O. Kubaschewski et G. Schrag [9] et par L. G. Carpenter et T. F. Hark [10], ne sont pas encore parfaitement expliqués. Le phénomène de préfusion (élévation anormale de la chaleur spécifique) est attribué, soit à la « mise en désordre » du réseau, soit à la préfusion des impuretés. Cette dernière cause nous semble difficile à admettre, étant donné le degré de pureté du bismuth utilisé ici.

2° *Phase* Tl_5Te_3. — Soit $\Delta S_{add} = N_A \Delta S_A + N_B \Delta S_B$ l'entropie de fusion de cette phase calculée à partir de l'hypothèse d'additivité et ΔS_{obs} l'entropie observée. Le fait que $\Delta S_{obs} - \Delta S_{add}$ soit différent de zéro correspond à une certaine différence d'ordre entre le solide et le liquide. Ainsi, dans le cas où le solide est parfaitement ordonné et le liquide totalement désordonné, on trouve

$$\Delta S_{obs} - \Delta S_{add} = -R[N_A \ln N_A + (1 - N_A) \ln (1 - N_A)].$$

Le fait important est qu'une valeur non nulle de cette différence ne donne avec certitude aucune précision sur l'état du solide ou du liquide, mais permet seulement de chiffrer la différence d'ordre entre ces deux états.

Il est fréquent, en effet, de rencontrer des alliages liquides présentant près de leur point de fusion, un certain ordre à courte distance. Pour une composition de l'alliage liquide correspondant à une combinaison intermétallique à l'état solide, comme c'est le cas ici, l'ordre local peut être du type combinaison, c'est-à-dire que les atomes d'une certaine espèce sont de préférence entourés d'atomes de l'autre espèce. C'est ce que A. F. Skrychevski ([11]) a observé pour l'alliage or-étain de composition équiatomique, chaque atome d'étain dans le liquide étant entouré de 6,5 atomes d'or, alors qu'à l'état solide l'indice de coordination est de 6. L'ordre local du solide est alors approximativement le même que l'ordre local du liquide, ce qui devrait impliquer pour ce système $\Delta S_{obs} - \Delta S_{add} = 0$. V. I. Danilov ([12]) a même observé un ordre local dans certains alliages eutectiques liquides par étude de la diffraction des rayons X.

Dans le cas de la phase γ du système tellure-thallium, $\Delta S_{obs} = \Delta S_{add}$. Si la phase γ liquide est totalement désordonnée, cela signifie qu'au sein du solide règne également un désordre parfait. Mais il est fort possible qu'un ordre à courte distance, de même importance, règne à la fois dans le solide et le liquide.

(*) Séance du 5 août 1968.

([1]) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1955.
([2]) J. P. Bros, R. Castanet et M. Laffitte, *Comptes rendus*, 264, Série C, 1967, p. 1804.
([3]) R. Castanet, J. P. Bros et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 1968, p. 1536-1542.
([4]) A. Rabenau, A. Stegherr et P. Eckerlin, *Z. Metallkde*, 51, 1960, p. 295-299.
([5]) P. M. Robinson et M. B. Bever, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 236, 1966, p. 814-817.
([6]) F. D. Rossini et coll, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, N.B.S., circ. 500, 1952.
([7]) D. R. Stull et G. C. Sinke, *Thermodynamic Properties of the Elements*, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1956.
([8]) W. Oelsen, *Arch. Eisenhüttenw.*, 28, 1957, p. 1-6.
([9]) O. Kubaschewski et G. Schrag, *Z. Elektrochem.*, 46, 1940, p. 675-680.
([10]) L. G. Carpenter et T. F. Harle, *Proc. Roy. Soc. London*, 136 A, 1932, p. 243-250.
([11]) A. F. Skryshevski, *Les Problèmes physiques des métaux et de la métallographie*, Acad. Sci. Ukraine, 1957, p. 187.
([12]) V. I. Danilov, *La Diffusion des rayons X par les liquides*, Moscou, 1935.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Marseille* et *Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie*, 26, *rue du* 141[e] *R.I.A., Marseille*, 3[e], *Bouches-du-Rhône*.)

PHOTOCHIMIE. — *Étude en spectroscopie par éclairs des solutions aqueuses de brome et d'iode.* Note (*) de MM. **Jean Faure, Jean-Claude Soulignac** et **Jean-Claude Dupuy**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'étude du mécanisme élémentaire des réactions de photoréduction du brome et de l'iode en solution aqueuse ([1]) nous a conduits à rechercher les processus primaires consécutifs à l'absorption d'un photon par ces halogènes. Dans ce but, nous avons mis au point un appareillage de spectroscopie par éclairs comportant des lampes d'excitation adaptées à cette étude. Nous les décrivons brièvement et nous donnons les premiers résultats obtenus.

Appareillage. — Le dispositif colorimétrique de l'appareillage de spectroscopie par éclairs est classique. La source lumineuse est un arc au xénon (« Osram » XBO 150 W); la longueur d'onde d'analyse est sélectionnée par un monochromateur double « Huet », la réponse du photomultiplicateur (« Philips » 53 UVP) est reçue par un oscilloscope « Tektronix » 585 A. Le dispositif d'excitation, par contre, a fait l'objet d'une étude approfondie, car il nous est apparu qu'une énergie supérieure à 1500 J est nécessaire pour effectuer des mesures précises. Dans ces conditions, avec des lampes à éclairs classiques, la durée de l'émission, et surtout celle de la « queue » des éclairs, étaient trop importante par rapport à la durée du phénomène que nous voulions observer. Pour réduire la durée de l'excitation, nous avons réalisé des lampes à éclairs coaxiales : deux tubes de silice fondue sont montés coaxialement; l'intensité de l'émission est maximale quand la section centrale est égale à la section annulaire.

L'appareil utilisé comporte deux tubes identiques montés en série et placés symétriquement par rapport à la cellule de mesure; le trajet optique de cette dernière est de 30 cm. Avec une capacité de 8 μF et une tension de charge de 18 kV, sous une pression d'argon de 10 torr dans les tubes, on obtient un éclair dont la durée à mi-hauteur est de l'ordre de 5 μs et dont l'extinction, très rapide, est telle qu'en 20 μs l'intensité de l'éclair a diminué de plus de 95 %, à comparer avec des durées de l'ordre de 30 μs généralement obtenues avec des tubes classiques.

Application a l'étude des halogènes. — Nous avons étudié des solutions aqueuses de brome et d'iode 5.10^{-4} M, dans lesquelles la concentration des ions complexes X_3^- est inférieure à 10^{-2} M; dans ces conditions, le spectre d'absorption des solutions ne présente pas de bande dans la région du proche ultraviolet où ont été effectuées les mesures.

Les solutions étaient placées dans une cellule dont l'enceinte extérieure contenait une solution filtre choisie de façon à n'exciter que la bande

d'absorption visible de l'halogène : 450 nm pour l'iode, 390 nm pour le brome.

Nous avons trouvé qu'après excitation des solutions aqueuses de brome et d'iode il apparaît une absorption due à une espèce transitoire qui disparaît en quelques centaines de microsecondes par un processus du 2[e] ordre, comme l'indique la figure 1.

Le spectre d'absorption de ces espèces transitoires a été déterminé de la manière suivante : la pente des droites de la figure 1 est égale à $k/\varepsilon l$,

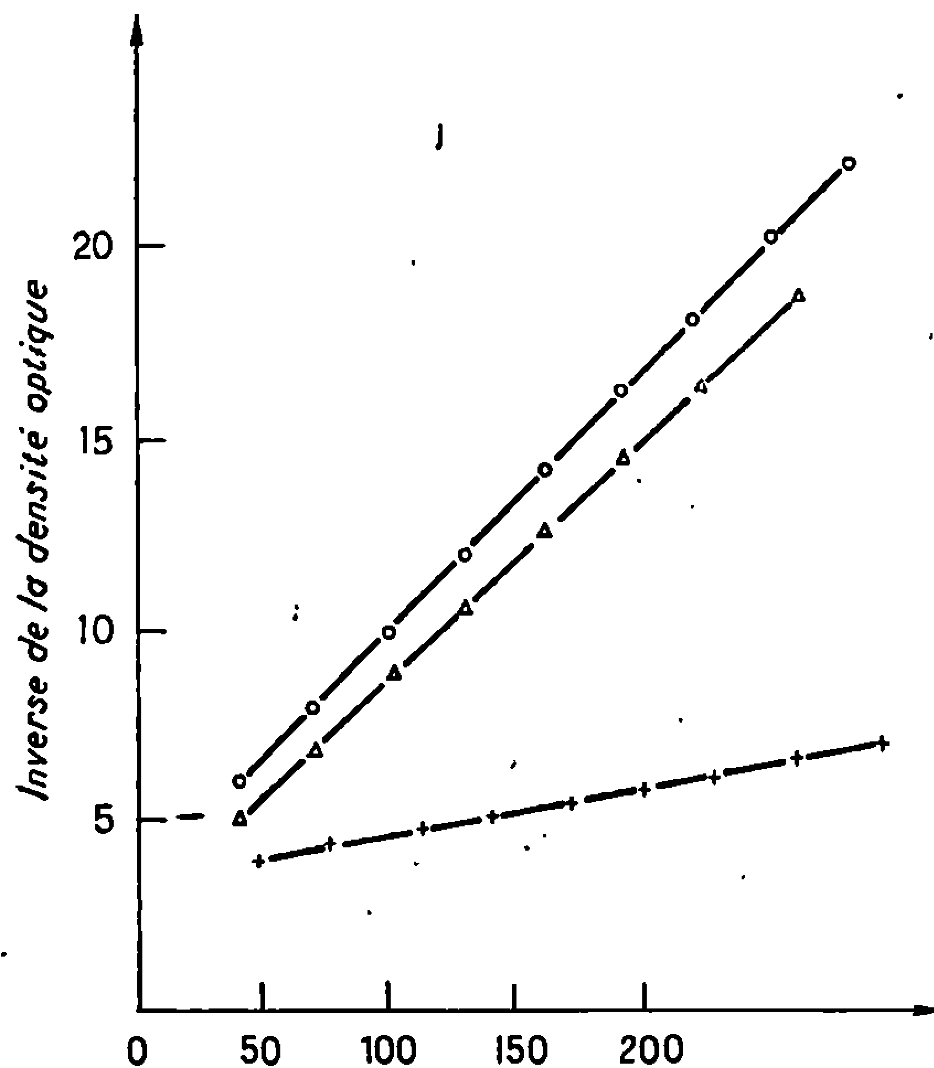


Fig. 1. — Interprétation des oscillogrammes selon la loi cinétique du 2[e] ordre, d'après des mesures effectuées à 375 nm (○) et 385 nm (△) dans le cas de l'iode, 360 nm dans le cas du brome (+).

k étant la constante de vitesse de désactivation, ε le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'analyse et l le trajet optique; le rapport des pentes des droites déterminées à partir des mesures effectuées à différentes longueurs d'onde est donc dans le rapport inverse des coefficients d'extinction correspondants. Nous avons pu ainsi déterminer le spectre d'absorption des espèces transitoires avec une bonne précision. Les résultats obtenus sont représentés figure 2.

Nous avons mesuré l'influence de la force ionique sur la vitesse de décroissance des espèces transitoires. Le sel utilisé était le perchlorate de sodium. Le domaine de force ionique exploré allait de 0,01 à 0,20. Nous n'avons observé aucune modification de la vitesse de désactivation dans tous les cas examinés.

Enfin, nous avons constaté qu'après un grand nombre d'excitations, le spectre d'absorption de l'eau de brome et de l'eau d'iode est inchangé : aucune photolyse définitive des halogènes ne se produit.

DISCUSSION. — Plusieurs intermédiaires consécutifs à l'excitation de l'iode peuvent être envisagés. Bridge [2] a suggéré que la photodissociation de l'iode dans l'hexane ou le tétrachlorure de carbone pouvait donner une espèce telle que I_3 ou I_2^*. Les travaux de Grossweiner et Matheson [3] ont permis de mettre en évidence au cours de l'irradiation des solutions aqueuses d'halogénures alcalins d'une part, d'ions X_3^- d'autre part, une espèce X_2^- qui absorbe dans la même région que celle que nous avons trouvée.

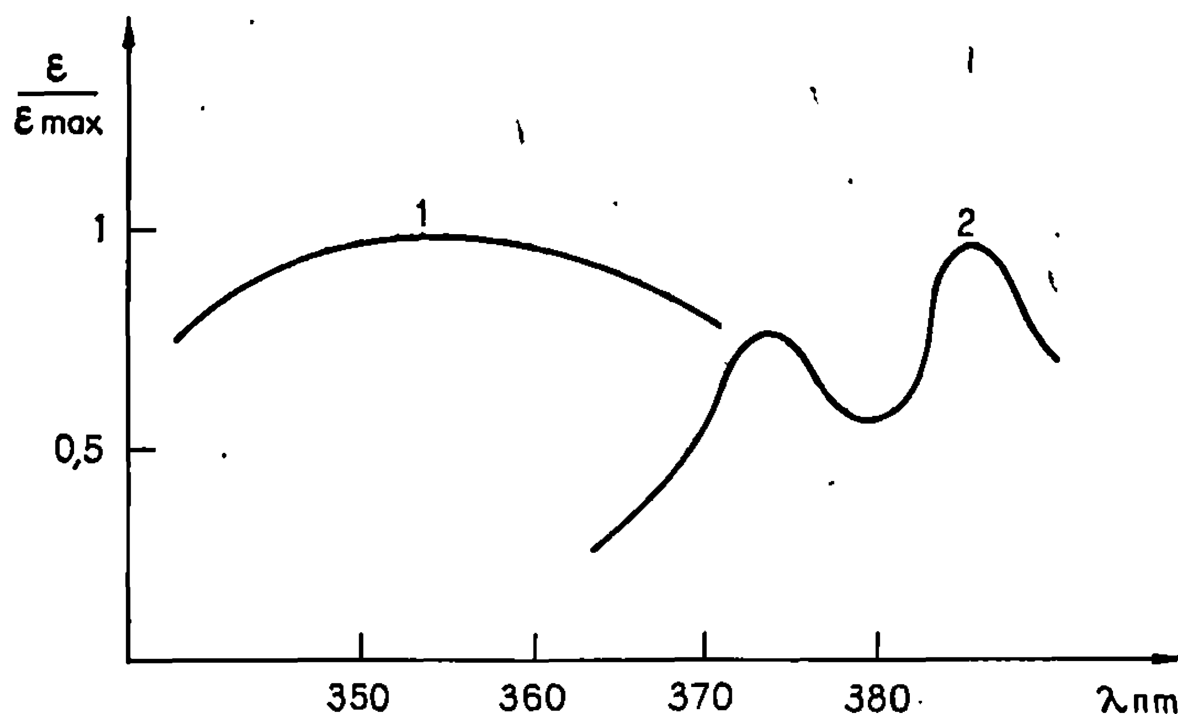


Fig. 2. — Bandes d'absorption des espèces transitoires obtenues à partir d'eau de brome (courbe 1) et d'eau d'iode (courbe 2).

Gover et Porter [4] ont étudié, en spectroscopie par éclairs, des solutions aqueuses d'iodes préparées dans des conditions qui ne sont pas précisées; ils ont trouvé une espèce labile dont le spectre d'absorption, attribué à un complexe transfert de charge $I\text{-}H_2O$ entre l'iode atomique et le solvant, est analogue à celui trouvé par Grossweiner mais attribué à I_2^-.

On sait que l'excitation de l'iode conduit à sa dissociation en deux atomes, suivie d'une recombinaison rapide due à l'effet cage du solvant. La fraction des atomes d'iode qui « s'échappent » de la cage est inférieure à 1 % comme le montrent des mesures en irradiation continue que nous avons effectuées par ailleurs [5]. Dans ces conditions, les concentrations maximales en ions iodures que nous avons utilisées ne peuvent entraîner la formation d'ions I_2^- à la suite de réaction contrôlée par la diffusion des atomes d'iode et des ions I^-.

On peut envisager, par ailleurs, que l'équilibre $I_2 \rightleftharpoons I^+ + I^-$ soit déplacé à la suite de l'excitation par éclairs; enfin, on doit considérer l'existence d'un complexe transfert de charge entre un atome d'iode et le solvant.

La disparition de l'espèce I_2^- s'effectue par le processus élémentaire $I_2^- + I_2^- \rightarrow I_3^- + I^-$ [3]; celle des espèces I^+ et I^- par le retour à l'état d'équilibre initial, c'est-à-dire par le processus $I^+ + I^- \rightarrow I_2$ et enfin, celle de l'espèce $I\text{-}H_2O$ par recombinaison des atomes. Les résultats de l'étude de l'influence de la force ionique [6] prouvent que nous avons affaire, soit à une recombinaison entre une espèce chargée et une espèce non chargée, soit à une recombinaison entre deux espèces neutres. L'hypothèse selon laquelle il se formerait une espèce X_3 disparaissant par le processus bimoléculaire $2 X_3 \rightarrow 3 X_2$ n'est pas à rejeter; mais, plus vraisemblablement, nous avons affaire à un complexe transfert de charge $X—H_2O$.

(*) Séance du 5 août 1968.

(1) J. Faure et J. Joussot-Dubien, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1967, p. 3064.
(2) N. K. Bridge, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 945.
(3) L. I. Grossweiner et M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, 1957, p. 1089.
(4) T. A. Gover et G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, A, 261, 1961, p. 475.
(5) J. Faure et P. Fornier de Violet, Publication à paraître.
(6) G. Scatchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 52.

(Département de Chimie physique,
Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la rétention de l'eau par l'oxalate de zinc anhydre.* Note de MM. **Gérald Djega-Mariadassou**, **Rudolf Giovanoli** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons pu montrer par examen du solide en spectrométrie infrarouge et par analyse en chromatographie ([1]) des produits gazeux issus de sa pyrolyse, que l'oxalate de zinc anhydre retenait environ 3 à 5 % d'eau. La mise en évidence de cette eau est due, dans la seconde technique, à

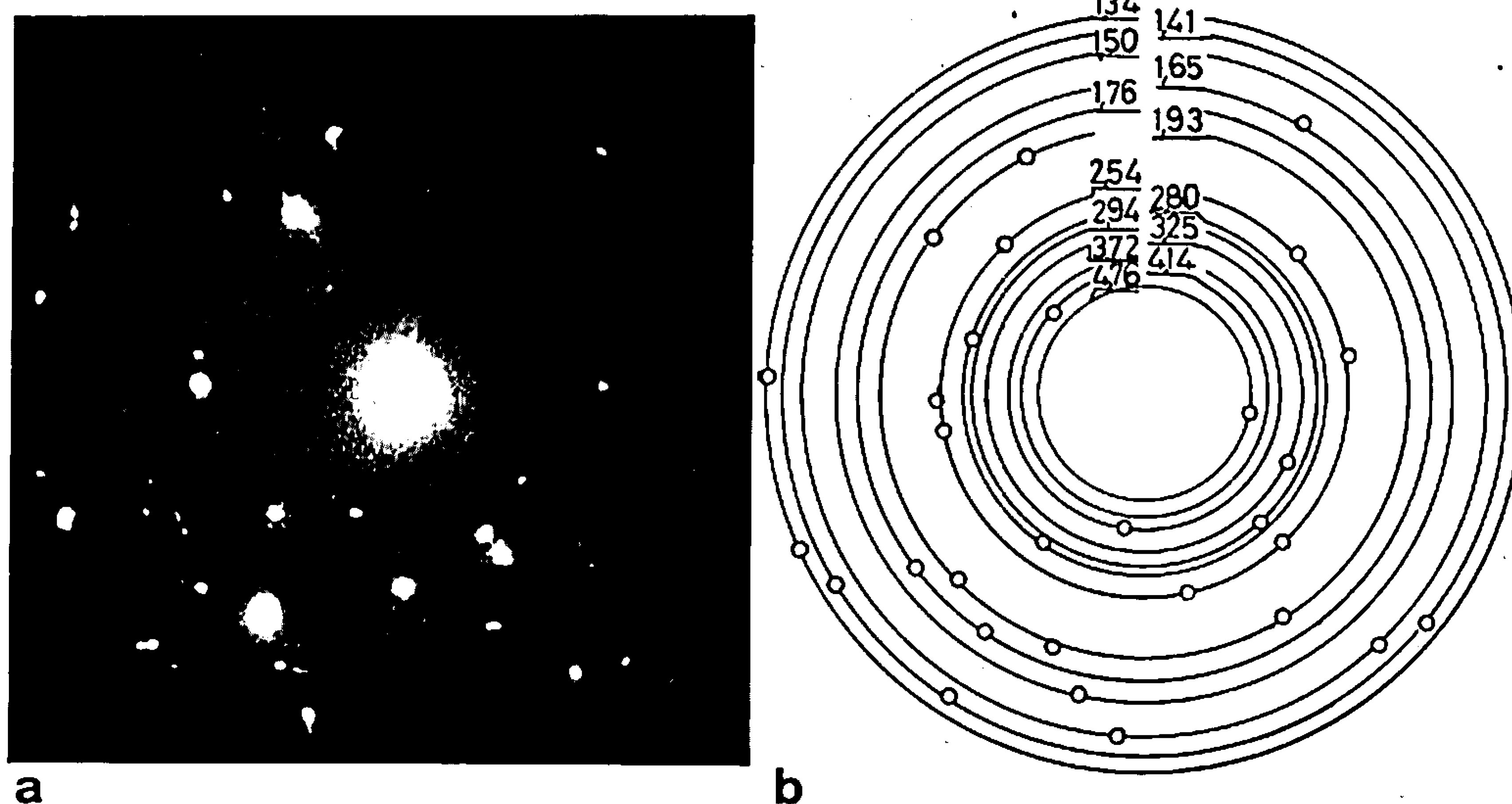


Fig. 1. — Diagramme de microdiffraction électronique de quelques cristallites d'oxalate de zinc dihydraté. Interprétation.

la détection de l'hydrogène de la réaction secondaire de conversion : $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$, qui se réalise vers 360°C, lors de la décomposition de ZnC_2O_4. (Ce composé, dans les conditions expérimentales présentes, n'est jamais remis en contact avec l'atmosphère entre son obtention par déshydratation du dihydrate et sa transformation en oxyde de zinc.)

L'observation *directe* au microscope électronique de ZnC_2O_4 anhydre, a permis de préciser le mode de rétention des molécules d'eau résiduelles. Un dispositif de refroidissement du porte-échantillon évite la destruction de l'oxalate dans le faisceau électronique. On parvient même, comme en témoigne le diagramme de microdiffraction de quelques cristallites élémen-

taires (*fig.* 1), à ralentir la déshydratation de $ZnC_2O_4, 2H_2O$: les réflexions peuvent être attribuées au dihydrate à l'exception d'une réflexion à 3,72 Å qui correspond à la raie de diffraction des rayons X la plus intense de l'oxalate anhydre. L'oxalate dihydraté, qui se décompose en oxalate anhydre dans le faisceau environ 2 à 4 mn après le début de l'observation, *sans altération de forme*, se présente sous l'aspect d'agglomérats de plusieurs



Fig. 2. — Existence de lamelles, visibles sur les bords de ce grain d'oxalate anhydre.

microns. La figure 2, que nous attribuons à l'oxalate anhydre, montre un tel grain, dont une texture lamellaire apparaît nettement sur les bords. Un broyage mécanique provoque la rupture de certains de ces grains et permet alors une observation à un grossissement supérieur : chaque lamelle se révèle constituée de microcristaux de 200 Å environ (*fig.* 3). Cette texture lamellaire est très compacte, comme en témoignent les mesures de surface spécifique [2] : 21 à 30 m^2/g, alors que l'on pourrait, d'après la taille des cristallites, prévoir une surface de 170 m^2/g. Cette texture compacte permet d'expliquer qu'au cours de la déshydratation du dihydrate, une faible proportion de molécules d'eau puisse rester piégée dans l'agglomérat. Lors de la décomposition de l'oxalate anhydre, la surface spécifique atteint 60 m^2/g [3] et l'on constate effectivement alors l'éclatement de



Fig. 3

Grain d'oxalate de zinc anhydre après broyage mécanique.
Observation des particules constituant les lamelles.



Fig. 4

Cristallites élémentaires, vus à fort grossissement,
constituant les lamelles de l'oxyde de zinc préparé vers 380°C.

cette texture compacte avec la formation de microcristaux d'oxyde. L'habitus est conservé et l'on peut distinguer beaucoup plus nettement les cristallites de ZnO (*fig. 4*). La microdiffraction montre que chaque particule élémentaire de 200 Å environ que l'on observe, est un microcristal : le produit est donc très finement divisé, ce qui explique sa grande réactivité au cours de la pyrolyse de l'oxalate anhydre, la réaction secondaire citée se trouvant ainsi favorisée.

L'aspect globuleux de l'oxyde de zinc à haute température, tel qu'il a déjà été publié par l'un d'entre nous [(2), (3)], s'explique aisément en considérant le frittage de ces cristallites.

Certains clichés ont été réalisés sur un « J. E. M. » 120, mis à notre disposition par la Société Jeol. Mlle Ettinger et M. Fahrèr ont collaboré pour l'évaluation de la diffraction électronique.

(1) G. Pannetier et G. Djega-Mariadassou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2089.
(2) R. Giovanoli, *J. de Microscopie*, 6, 1967, p. 261.
(3) R. Giovanoli et H. G. Wiedemann, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1968, p. 1134.

(*Laboratoire de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e, E. R. A. au C. N. R. S.* n° 24
et *Laboratoire de Microscopie électronique et Institut de Chimie minérale de l'Université de Berne, Suisse.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de complexes fluorés du nickel tétravalent.* Note (*) de M. **Roland Bougon**, transmise par M. Francis Perrin.

Les complexes étudiés du type M_2NiF_6, où M = K, Rb, Cs, NO ont été préparés en utilisant le fluor sous forte pression. Cette technique a permis d'isoler le composé Na_2NiF_6. Quelques observations données résultent de l'étude de l'absorption de ces produits dans l'infrarouge et le visible.

La première mention d'un complexe de Ni^{IV} date de 1949 : ce fut K_2NiF_6 préparé par W. Klemm et E. Huss [1]. Ensuite H. Bode et E. Voss isolèrent Rb_2NiF_6 et Cs_2NiF_6 [2]; ces composés furent préparés par action d'un courant de fluor sur un mélange de chlorures correspondants.

Plus récemment $(NO)_2NiF_6$ fut cité comme intermédiaire dans la préparation de NOF_3 [3], et fut obtenu par fluoration sous pression de NOF en présence de NiF_2.

Nous avons appliqué cette méthode à la préparation des complexes des métaux alcalins, et de la sorte nous avons isolé le composé de formule globale Na_2NiF_6.

Afin de mieux identifier l'existence de ce composé, nous avons réalisé quelques observations sur l'ensemble de ces complexes.

Il faut noter qu'ils sont tous d'une belle couleur rouge, et qu'ils sont très rapidement hydrolysés à l'air humide. Néanmoins avec les précautions habituelles pour la chimie des fluorures « réactifs » nous sommes parvenu à réaliser les spectres d'absorption de ces produits dans le visible et l'infrarouge.

Méthodes utilisées pour les préparations. — Nous citerons le cas de Na_2NiF_6. On a chauffé à 350°C pendant une dizaine d'heures le mélange 2 NaF, 1 NiF_2, tous deux de fine granulométrie, la pression initiale de fluor à 350°C étant d'environ 350 atm.

Le produit rouge obtenu, analysé, donnait la composition suivante :

	% trouvé.	% théorique.
F	51,7	52,13
Na	22,2	21,03
Ni	26,8	26,84

Ce qui, compte tenu de la précision des analyses (de l'ordre de 5 %), permet de croire à une conversion complète du mélange solide initial en Na_2NiF_6.

Cependant les diagrammes de Debye et Scherrer réalisés dans des capillaires de quartz scellés à la picéine nous ont montré quelques raies correspondant à NaF et NiF_2.

Par ailleurs, la structure cristalline du complexe formé n'a pu être déterminée à partir des diagrammes obtenus; il semblait que plusieurs phases fussent en présence.

Nous devons préciser que les conditions de réaction citées ne sont certainement pas critiques, car nous avons également préparé ce produit à partir du mélange 2 NaCl, 1 NiF_2.

De même, nous avons réalisé d'autres préparations à des pressions et températures différentes. Cependant les produits ainsi préparés n'ont pas été analysés.

Pour les autres complexes, nous avons utilisé indifféremment le fluorure ou le chlorure alcalin; pour $(NO)_2NiF_6$, seul NOF fut utilisé.

Nous avons noté que le chauffage vers 200°C d'un mélange intime de $(NO)_2NiF_6$ et de ClF_4Cs permettait de préparer Cs_2NiF_6 alors que dans les mêmes conditions, CsF remplaçant ClF_4Cs, nous n'obtenions que la simple décomposition de $(NO)_2NiF_6$, laissant un mélange résiduel solide de NiF_2 et CsF.

Nous devons enfin citer deux échecs : en utilisant approximativement les conditions de préparation de Na_2NiF_6 nous ne parvinmes à préparer ni le complexe du calcium, ni celui du lithium.

Des essais de mise en solution dans HF anhydre et dans BrF_5 nous ont montré que seuls les complexes correspondants aux plus gros cations, soit : NO^+, Rb^+, Cs^+ étaient solubles dans HF rigoureusement anhydre, aucune solubilité n'a été trouvée dans BrF_5.

Réalisation des spectres d'absorption. — Selon le domaine exploré, nous avons utilisé l'un ou l'autre des trois spectrophotomètres dont nous pouvions disposer pour le visible et le proche infrarouge, le « Cary » 14; pour l'infrarouge de 4000 à 400 cm^{-1}, le « Beckman » IR 9, et de 400 à 20 cm^{-1}, le « RIIC FS » 720.

Pour réaliser les spectres d'absorption dans le visible et le proche infrarouge nous avons bénéficié de la solubilité dans HF des trois composés déjà cités, car les dispersions dans le nujol ne nous ont pas permis d'obtenir de bandes d'absorption. Les cuves à liquide utilisées dans ce domaine étaient entièrement en KelF, l'espace entre les fenêtres étant de 1 mm.

Nous soulignons la nécessité d'utiliser pour ces solutions des cuves non métalliques car, par exemple, la solution de Ni^{IV} dans HF mise en présence de nickel est immédiatement réduite.

Dans l'infrarouge moyen et lointain, le produit fut simplement broyé avec du nujol et disposé entre deux disques de bromure de potassium ou de polyéthylène suivant la région explorée. Nous n'avons pas noté d'alté-

ration des produits au contact du nujol pendant le temps nécessité par la réalisation d'un spectre.

RÉSULTATS OBTENUS. — En ce qui concerne la structure cristalline, on a retrouvé la structure cubique déjà décrite [(1), (2)] pour Cs_2NiF_6, Rb_2NiF_6 et K_2NiF_6 avec pour mailles respectives 8,900, 8,444 et 8,110 Å, la précision étant de l'ordre de 2.10^{-4}. Pour $(NO)_2NiF_6$ comme pour Na_2NiF_6 nous avons observé la présence d'au moins deux phases, non identifiées. Dans le tableau I nous avons fait figurer l'essentiel des observations réalisées à partir des spectres d'absorption.

TABLEAU I.

Observations des principales bandes d'absorption (en cm^{-1}).

Cs_2NiF_6	18 116	2 320 à 2 440	1800	1233	645,4	337		106
$(NO)_2NiF_6$ ...	18 248	2 325 2 315		1230	647	352	101	166
Rb_2NiF_6	18 018			1231,4	653,7	343		110
K_2NiF_6	(a)	2 046	1839	1235	662	350		138
Na_2NiF_6	(a)	2 132	1625	1208	{ 658,4 { 668,9	350		200 (b)

(a) Le composé étant insoluble dans HF, la transition n'a pu être observée.
(b) Bande très large et dissymétrique; on a repéré le maximum de l'absorption.

Nous devons mentionner qu'étant donné la largeur des bandes observées dans l'infrarouge lointain, nous n'avons pu atteindre dans ce domaine la précision de pointage obtenue dans l'infrarouge moyen de l'ordre de $\pm 0{,}2\ cm^{-1}$ vers $650\ cm^{-1}$).

INTERPRÉTATION DES SPECTRES D'ABSORPTION. — Des mesures de susceptibilité magnétique nous ont montré que ces composés étaient diamagnétiques. Ces mesures devant être reprises et précisées nous ne mentionnerons pas les résultats obtenus.

Cependant ces mesures préliminaires nous permettent d'interpréter provisoirement la bande observée dans le visible comme due à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ de la configuration $(3\,d)^6$ dans l'hypothèse d'un champ fort, et d'un environnement octaédrique.

Pour le spectre vibrationnel, on doit attendre d'un ion octaédrique NiF_6^{2-} seulement deux vibrations actives en infrarouge. Les bandes observées vers $650\ cm^{-1}$ correspondent à la vibration ν_3 de type F_{1u} de l'ion NiF_6^{2-} (4), ν_4 s'observant selon le cation de 350 à $337\ cm^{-1}$. Les bandes situées de 200 à $106\ cm^{-1}$, fortement influencées par la nature du cation, sont attribuées à la vibration de celui-ci par rapport à l'anion complexe.

Une deuxième bande d'intensité moindre est observée à $101\ cm^{-1}$ pour $(NO)_2NiF_6$.

Le groupement NO^+ donne les deux bandes à 2325 et 2315 cm^{-1}, ce dédoublement de fréquence s'observe également dans d'autres composés tels $(NO)_2PtF_6$, $NOPtF_6$, $NOWF_6$ et $NOUF_7$.

Les autres bandes observées probablement dues à des niveaux de combinaisons n'ont pas reçu d'interprétation, faute de connaître expérimentalement les fréquences de vibration symétrique.

(*) Séance du 19 août 1968.

(1) W. Klemm et E. Huss, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 258, 1949, p. 221-226.
(2) H. Bode et E. Klesper, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 267, 1951, p. 97-112.
(3) N. Bartlett, J. Passmore et E. J. Wells, *Chem. Comm.*, 7, 1966, p. 213-214.
(4) R. D. Peacock et D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, 554, 1959, p. 2762-2767.

(*C. E. A., Service de Documentation de Saclay*,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cinétique de la gazéification du carbone vitreux.* Note (*) de MM. **François Girard** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après examen de la carboxyréactivité et de l'oxyréactivité du carbone vitreux traité à 1000°C (C. V. 10) et à 2 500°C (C. V. 25), en vue de classer ces produits parmi les carbones déjà étudiés au laboratoire, nous avons précisé la texture des échantillons par une étude de la granulométrie et des surfaces B. E. T.

Enfin, la détermination de certains paramètres cinétiques de la gazéification par l'oxygène conduit à la définition d'un régime particulier de combustion que nous appellerons régime pseudo-chimique.

Le carbone vitreux, obtenu par carbonisation puis traitement thermique de composés carbonés à fortes liaisons moléculaires transversales, est un produit relativement pur puisque sa teneur en carbone est de 99,9 % et qu'il ne contient que 200 millionièmes de matières minérales lorsqu'il est obtenu à 1000°C et 50 millionièmes après traitement à 2 500°C. Sa densité, voisine de 1,5, laisse prévoir l'existence d'une importante porosité. Il était intéressant, après l'étude cinétique effectuée sur les cokes métallurgiques [(1), (2)], de leur comparer ce nouveau matériau, dont la texture microporeuse était la première de ce type à être examinée au laboratoire.

La figure 1 montre que la carboxyréactivité du C. V. 10, mesurée à 1000°C par la méthode thermogravimétrique et exprimée en milligrammes de carbone gazéifié par heure et par gramme, pour un échantillon de granulométrie 0,4-1 mm de 500 mg, est voisine de celle du coke de Reden, coke métallurgique de réactivité moyenne (1), alors que celle du C. V. 25 est comparable à la réactivité d'un graphite. Nous avons vérifié que ces comparaisons restent valables lorsque l'on détermine la réactivité de ces divers produits dans l'oxygène à 500°C, pour les cokes métallurgiques et le C. V. 10, et à 600°C, pour le graphite et le C. V. 25.

Pour l'étude granulométrique entreprise sur le carbone vitreux, nous avons choisi la méthode gazométrique qui seule permet de suivre la variation du rapport CO/CO_2. Des essais effectués, nous pouvons dégager les résultats et conclusions suivantes :

1° Les figures 2 et 3, relatives au C. V. 10, indiquent respectivement les variations de la réactivité en fonction du degré d'usure, pour diverses tranches granulométriques, et les variations des surfaces B. E. T. en fonction de l'usure pour deux échantillons, l'un de granulométrie 0,4-1 mm et l'autre 0,080-0,125 mm. Nous remarquons que ces courbes sont très différentes suivant que la granulométrie est supérieure ou inférieure à environ 200 μ. La répartition du diamètre des pores par la méthode de R. W. Cranston et F. A. Inkley (3), montre que quelle que soit la granulométrie, après 30 % d'usure, la moitié de la surface accessible provient

de pores inférieurs à 15 Å, ce qui indiquerait que cette différence n'est pas due à une hétérogénéité de la dimension des pores mais plutôt à l'isolement des centres des grains lorsque ces derniers ont un diamètre supérieur à 200 μ. Les courbes de la figure 3 confirment cette hypothèse; en effet, la rapide augmentation avec l'usure de la surface, dans le cas des grains de petit diamètre, ne peut provenir que de l'accessibilité du

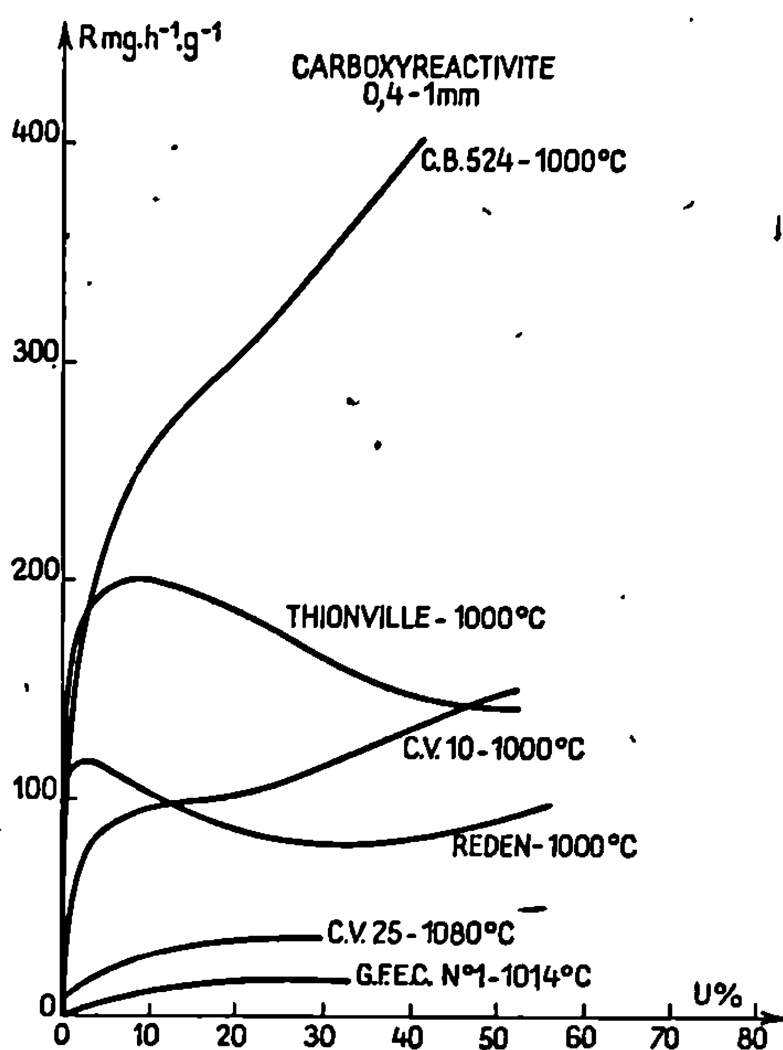


Fig. 1.

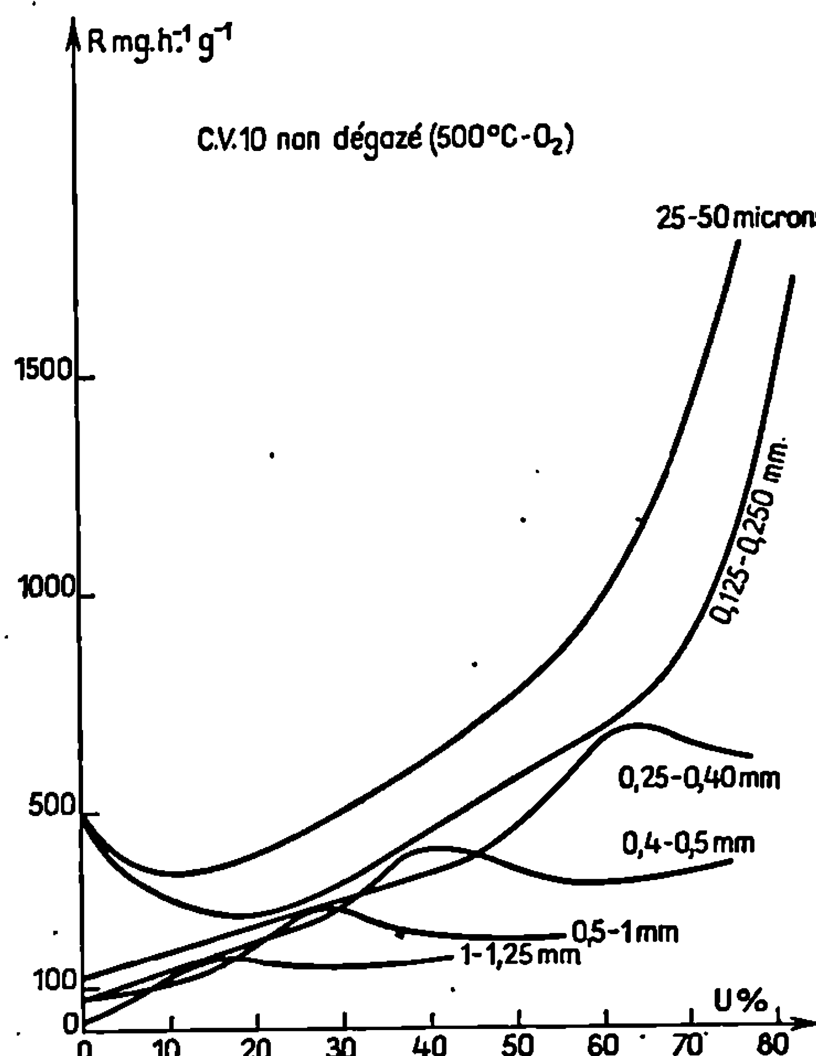


Fig. 2.

Fig. 1. — Comparaison de la carboxyréactivité du carbone vitreux avec celle d'autres carbones.

Fig. 2. — Variations de la réactivité massique en fonction du degré d'usure pour diverses tranches granulométriques (carbone vitreux traité à 1000°C).

gaz jusqu'au centre du grain; dans le cas de grains plus gros, la diminution de la surface observée dès 30 % d'usure, c'est-à-dire alors que la courbe correspondante de la figure 2 présente son maximum de réactivité peut provenir de ce que le centre des grains n'est accessible qu'après élargissement des micropores périphériques jusqu'à une profondeur égale à environ 100 μ.

Dans le cas du C. V. 25, la réactivité augmente normalement lorsque le diamètre des grains diminue et les variations de la réactivité comme celles de la surface, en fonction du degré d'usure, restent faibles (S = 0,3 m²/g, en moyenne pour la granulométrie 0,4-0,5 mm et S = 1 m²/g environ pour des grains de diamètre compris entre 0,080 et 0,125 mm).

2° Le rapport CO/CO_2 varie en fonction du degré d'usure de façon différente suivant la taille des grains de C. V. 10 : pour les grains de diamètre supérieur à 200 μ, ce rapport diminue jusqu'à atteindre une valeur voisine de 0,1 à une usure d'autant plus grande que les grains sont plus petits. En outre, l'usure pour laquelle le rapport CO/CO_2 atteint 0,1 est la même que celle où la courbe correspondante de la figure 2

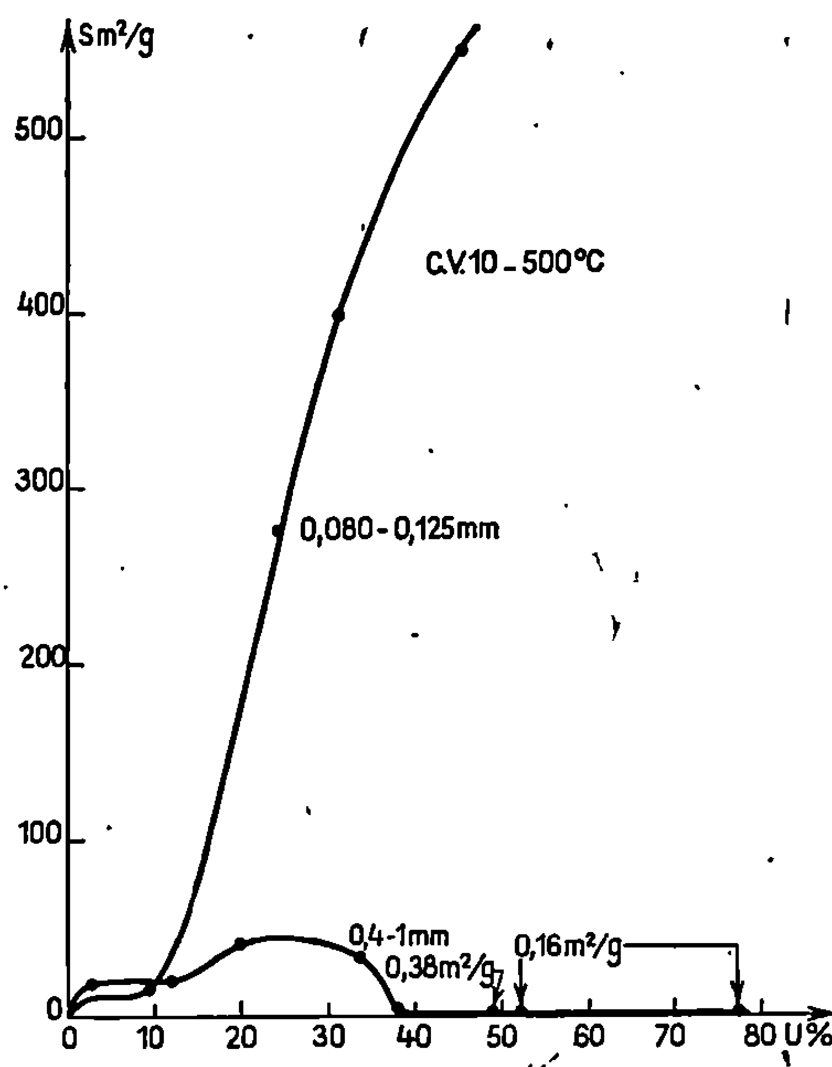


Fig. 3. — Variations de la surface B.E.T. en fonction du degré d'usure pour deux granulométries (C.V. 10).

présente son maximum de réactivité. On peut attribuer cette diminution initiale du rapport CO/CO_2 à l'ouverture de la microporosité fermée située à la périphérie des grains, ce qui expliquerait en particulier que la valeur 0,1 est atteinte à une usure d'autant plus grande que la taille du grain se rapproche de 200 μ. En effet, plus le grain a un diamètre voisin de 200 μ, plus sa partie centrale sera réduite et plus l'ouverture de la microporosité se poursuivra jusqu'à une usure avancée.

3° Des essais opérés jusqu'à 400°C ont donné des valeurs du rapport R/S ($mg.h^{-1}.g^{-1}.m^{-2}$) variant sensiblement avec l'usure et la granulométrie, ce qui semble indiquer que la combustion du carbone vitreux ne s'opère pas en régime chimique. La structure ultramicroporeuse de ce produit est à l'origine de l'impossibilité de trouver les conditions du régime chimique.

4° Alors que l'énergie d'activation du C. V. 10, mesurée entre 480 et 520°C, passe de 40 à 29 kcal/mole lorsque l'usure croît, celle du C. V. 25,

évaluée pour des températures voisines de 600°C, reste sensiblement constante et égale à 41 kcal/mole.

5° L'ordre de la réaction, déterminé en utilisant des mélanges d'oxygène et d'azote tels que les pressions partielles d'oxygène varient entre 0,3 et 1 atm, est égal à 0,7 quelles que soient l'usure et la granulométrie pour le C. V. 10 à 500°C. Par contre, à 450 comme à 400°C, si pour les grains les plus fins l'ordre reste égal à 0,7, on observe pour les gros grains, à côté d'une valeur sensiblement constante de 0,7, des valeurs voisines de 0,52, d'une part, lorsque l'usure est inférieure à 1 % et d'autre part, pour une usure correspondant au maximum de la réactivité (*fig.* 2).

Dans le cas du C. V. 25, à 600°C, l'ordre demeure constant quand l'usure varie, pour une granulométrie donnée; sa valeur passe de 0,43 à 0,55 lorsque la granulométrie diminue. A 550°C, il devient égal à 0,5 quelle que soit la granulométrie.

Un ordre égal à 0,5 n'implique donc pas forcément que la réaction ait lieu en régime chimique, mais seulement qu'elle se produit sans phénomène de diffusion interne. En effet, pour une usure inférieure à 1 %, on peut penser que les micropores même périphériques du C. V. 10 sont encore isolés et que la combustion a pratiquement lieu sur la surface géométrique, donc sans phénomène de diffusion, la diffusion intergranulaire n'étant pas à craindre dans nos conditions expérimentales. Au niveau du maximum, la diminution de la surface est très certainement due à l'élargissement des micropores périphériques, les micropores centraux n'intervenant pas encore. A l'usure correspondante, l'oxygène a donc la possibilité d'atteindre la totalité de la surface non isolée sans diffuser, du moins si la température de la gazéification est faible.

Nous conviendrons d'appeler régime « pseudo-chimique » ce régime de réaction qui n'est perturbé par aucun phénomène de diffusion, mais où une partie seulement du carbone est en contact avec le gaz comburant.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) H. Guérin et P. Rebaudières, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2341.
(2) H. Guérin et P. Rebaudières, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4639.
(3) R. W. Cranston et F. Inkley, *Advances on catalysis*, Academic-Press, New York, 9, 1957, p. 143.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude préliminaire de la structure des complexes de coordination du pentachlorure d'antimoine avec le* N, N-*diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et l'eau, par spectroscopie infrarouge et Raman.* Note (*) de MM. **Michel Burgard**, **Gérard Kaufmann** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs signalent une nouvelle méthode de préparation du complexe de coordination du pentachlorure d'antimoine avec le diméthylsulfoxyde. Ses spectres, infrarouge et Raman, sont comparés à ceux des composés d'addition du pentachlorure d'antimoine avec le N,N-diméthylformamide ($SbCl_5DMF$) et l'eau ($SbCl_5H_2O$). Ils peuvent s'interpréter en admettant une symétrie locale C_{4v} autour de l'atome d'antimoine.

Introduction. — Les complexes accepteur-donneur avec le pentachlorure d'antimoine ont surtout été étudiés en solution [(1), (2), (3a)]. Quelques structures à l'état solide ont été déterminées par diffraction des rayons X [(4), (5)], alors que les études de structure par spectroscopie Raman et infrarouge sont relativement rares.

Nous nous proposons dans ce présent travail d'étudier les spectres de vibrations des complexes de coordination du pentachlorure d'antimoine avec le diméthylsulfoxyde ($SbCl_5DMSO$) et avec l'eau ($SbCl_5H_2O$). Dans ce but nous avons comparé leurs spectres Raman et infrarouge à ceux du complexe obtenu avec le diméthylformamide ($SbCl_5DMF$) dont la structure déterminée par diffraction des rayons X a fait l'objet d'un travail récent (5).

Partie expérimentale. — Le composé $SbCl_5H_2O$ a été préparé par action de l'eau distillée liquide sur une solution de pentachlorure d'antimoine dans le chloroforme (6).

Nous avons préparé le complexe $SbCl_5DMF$ par deux méthodes différentes :

— par cristallisation à partir d'une solution 0,4 N en diméthylformamide et 0,4 N en pentachlorure d'antimoine dans le dichloréthane (5);

— par action du pentachlorure d'antimoine sur une solution de DMF dans le chlorure de méthylène (7). Le produit se présentant sous forme de précipité a été recristallisé dans le dichloréthane.

Par action du pentachlorure d'antimoine sur une solution de diméthylsulfoxyde dans le chlorure de méthylène, nous avons obtenu un composé que nous avons recristallisé dans le dichloréthane. Les dosages d'antimoine, de chlore, de carbone et d'hydrogène conduisent à attribuer à ce composé la formule $SbCl_5DMSO$ (3b).

Les spectres dans l'infrarouge lointain ont été enregistrés à l'état solide sur un spectrophotomètre « Beckman » I.R. 11 entre 600 et 70 cm^{-1} en utilisant la technique de l'émulsion dans le nujol. Dans le cas du

$SbCl_5DMF$.		$SbCl_5DMSO$.		$SbCl_5H_2O$.	
ν (cm⁻¹) Raman.	ν (cm⁻¹) I. R.	ν (cm⁻) Raman.	ν (cm⁻¹) I. R.	ν (cm⁻¹) Raman	Indexation.
–	438 F	503 f	503 tF	396 ép. f	$\nu_1(A_1)$ (Sb—O)
–	410 F	–	–	–	δ (CH_3—N—CH_3)
–	–	367 f	370 tF	–	δ_s(C—S—O)
–	360 tF	–	–	–	δ (C—N—CH_3)
353 F	353 tF	354 F	350 tF	355 tF	ν_8(E) ν(Sb—Cl)
331 tF	338 F	331 tF	338 F	340 ép. F	$\nu_3(A_1)$ ν(Sb—Cl)
310 tf	–	–	–	–	–
296 m	296 m	298 m	290 f	305 m	$\nu_2(A_1)$ ν(Sb—Cl) axiale
–	290 m	292 f	–	–	–
–	–	–	253 m	–	–
214 f	214 F	–	–	–	–
–	–	205 f	200 F	–	–
182 F	180 ép. m	182 F	187 ép. m	189 F	$\nu_4(A_1)$ δ(Cl—Sb—Cl)
–	173 tF	168 m	176 tF	173 m	–
–	170 tF	–	–	–	–
140 f	–	147 f	–	145 f	$\nu_6(B_1)$ δ(Cl—Sb—Cl)
131 m	–	131 tf	–	133 f	–

Abréviations : tF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; ép., épaulement; ν, vibration de valence; δ, vibration de déformation d'angle.

composé $SbCl_5H_2O$ il ne nous a pas été possible d'obtenir un spectre infrarouge interprétable. Les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un appareil « Coderg » utilisant la raie excitatrice d'un laser hélium-néon (6 328 Å) d'une puissance de 120 mW. Les nombres d'ondes observés sont rassemblés dans le tableau ci-dessus.

Discussion. — L'étude structurale de $SbCl_5DMF$ a montré que l'atome d'antimoine est entouré d'un octaèdre formé par cinq atomes de chlore et d'un atome d'oxygène fourni par le groupement carbonyle du DMF. La molécule considérée dans son ensemble appartient au groupe de symétrie ponctuel C_s mais on peut admettre que l'octaèdre déformé autour de l'antimoine appartient au groupe de symétrie ponctuel C_{4v} (*voir* figure). Dans cette hypothèse les 15 vibrations fondamentales relatives au modèle octaédrique considéré, se répartissent suivant les représentations irréductibles du groupe C_{4v} de la façon suivante :

$$\Gamma = 4A_1 + 2B_1 + B_2 + 4E.$$

Toutes les vibrations sont actives en Raman alors que seules les vibrations des types A_1 et E sont actives en infrarouge.

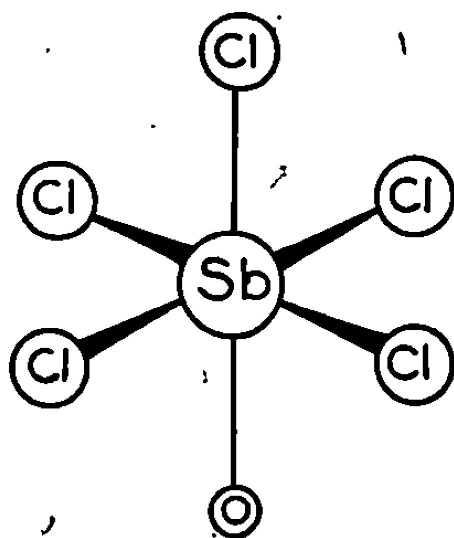
Dans l'hypothèse d'une symétrie C_s nous devrions observer une levée de dégénérescence des quatre vibrations du type E de sorte que les 15 vibrations du modèle $SbCl_5O$ seraient actives en infrarouge et Raman.

Le nombre relativement restreint des bandes et raies observées en infrarouge et en Raman attribuables aux vibrations du groupement $SbCl_5O$

nous permet de tenter d'interpréter ces spectres en considérant la symétrie locale C_{4v} autour de l'atome d'antimoine.

On peut distinguer deux séries de bandes ou de raies; l'une située entre 600 et 300 cm^{-1} attribuable aux vibrations de valence et une seconde entre 200 et 90 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation d'angle.

Dans le spectre infrarouge, la bande située vers 438 cm^{-1}, n'appartenant ni au spectre du coordinat [8] ni à celui de l'accepteur [9], doit correspondre à la vibration de valence Sb—O, $\nu_1(A_1)$. A côté des vibrations propres au coordinat, nous trouvons trois raies intenses à 353, 331 et 296 cm^{-1} dans le spectre Raman et leur homologue dans le spectre infrarouge. Les deux raies à 296 et 353 cm^{-1} peuvent s'attribuer par comparaison avec les spectres du pentachlorure d'antimoine et doivent



correspondre respectivement à la vibration de valence Sb—Cl axiale $\nu_2(A_1)$ et à la vibration de valence Sb—Cl, $\nu_8(E)$.

Pour expliquer la raie très intense située à 331 cm^{-1} il est intéressant de comparer notre spectre à celui de l'ion $SbCl_6^-(O_h)$ et d'effectuer la corrélation entre les groupes ponctuels O_h et C_{4v}. Dans ces conditions, cette raie se déduit aisément de la vibration de valence A_{1g} située à 329 cm^{-1} pour l'ion $SbCl_6^-$ [10] et correspond donc à la vibration de valence Sb—Cl, $\nu_3(A_1)$.

La série des bandes infrarouge et des raies Raman correspondant aux vibrations de déformation d'angle sont d'une attribution plus délicate. Néanmoins la raie intense à 182 cm^{-1} en Raman doit correspondre à la vibration Cl—Sb—Cl, $\nu_4(A_1)$. D'autre part, compte tenu des règles de sélection et de la corrélation entre $SbCl_6^-$ et $SbCl_5O$ la raie à 140 cm^{-1} peut être attribuée à $\nu_6(B_1)$. Pour attribuer de façon certaine les autres vibrations de déformation d'angle les données expérimentales sont malheureusement insuffisantes. Seule l'interprétation théorique plus approfondie qui est en cours permettra de lever cette indétermination.

Les spectres de vibration des composés $SbCl_5$DMSO et $SbCl_5H_2O$ présentent une grande analogie avec ceux du complexe $SbCl_5$DMF (*voir* tableau). Un raisonnement identique à celui qui vient d'être déve-

loppé permet de conclure à l'existence dans ces composés d'un octaèdre déformé $SbCl_5O$ de symétrie C_{4v}.

Conclusion. — Nous avons montré que les spectres de vibration de $SbCl_5DMF$ confirment la structure déterminée par diffraction des rayons X. La grande similitude existant entre les spectres de $SbCl_5DMF$, $SbCl_5DMSO$ et $SbCl_5H_2O$ conduit à admettre pour les deux derniers composés une structure analogue dans laquelle la molécule de diméthylsulfoxyde d'une part et la molécule d'eau d'autre part, est reliée à l'antimoine par l'atome d'oxygène. L'antimoine occupe ainsi le centre d'un octaèdre déformé de symétrie C_{4v} constitué par les cinq atomes de chlore et l'atome d'oxygène. Le composé $SbCl_5H_2O$ doit donc être considéré, en accord avec une très récente étude thermodynamique [11] comme un complexe moléculaire.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) M. Zackrisson et K. I. Alden, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 994.
(2) I. Lindqvist et M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 453.
(3a) G. Olofsson, I. Lindqvist et S. Sunner, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 259.
(3b) I. Lindqvist et P. Einarsson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 420.
(4) C. I. Bränden et I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 353.
(5) L. Brun et C. I. Bränden, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 749.
(6) R. Anschütz et N. P. Evans, *Annalen der Chemie*, 239, 1887, p. 285.
(7) Z. Arnold et A. Holy, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 27, 1962, p. 2886; *Chemical Abstracts*, 59, 1963, p. 439.
(8) G. Kaufmann et M. J. F. Leroy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 2, 1967, p. 402.
(9) J. K. Wilmshurst, *J. Mol. Spectroscopy*, 5, 1960, p. 343.
(10) I. R. Beattie et coll., *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 712.
(11) G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1887.

(*Laboratoire de Chimie minérale et structurale associé au C. N. R. S.,*
Institut de Chimie,
1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à la chimie du ferrocène. Ferrocénoylacétate d'éthyle et réaction de Réformatsky en série ferrocénique.* Note (*) de MM. **Alain Dormond** et **Jean Décombe**, présentée par M. Georges Champetier.

Il a été étendu au ferrocénoylacétate d'éthyle un certain nombre de réactions caractéristiques des esters β-cétoniques. L'application des réactions de Réformatsky et de Clemmensen aux composés cétoniques obtenus a fourni de nouveaux corps mono-, di- et triferrocylés, à partir desquels on a préparé des acides de la série ferrocénique cyclisables par l'anhydride trifluoracétique.

Le ferrocénoylacétate d'éthyle ([1]) est un ester β-cétonique auquel il a été possible d'étendre les réactions que nous avions précédemment effectuées en condensant l'iodométhylate de diméthylaminométhylferrocène (I) avec différents composés à hydrogène mobile ([2]) et en appliquant les réactions de Réformatsky et de Clemmensen aux composés cétoniques de la série ferrocénique [([3]), ([4])]. Furent ainsi synthétisés un certain nombre de nouveaux composés mono-, di- et triferrocyclés qui, après saponification sont cyclisables au moyen de l'anhydride trifluoracétique.

Le ferrocénoylacétate d'éthyle (II) a été obtenu de deux manières : en condensant l'acétylferrocène avec le carbonate d'éthyle en présence d'hydrure de sodium dans le xylène bouillant ([5]); Rdt 35 %, ou, beaucoup mieux, en effectuant une réaction de Friedel et Crafts avec le monochlorure de malonyle et le ferrocène; Rdt 65 % ([6]).

La condensation de (I) et (II) (en présence de sodium) permet d'isoler, à côté de beaucoup de goudrons, le ferrocénoyl-ferrocylacétate d'éthyle (III) : cristaux orangé clair, F 124° (de l'éther); Rdt 24 %.

Analyse. — $C_{26}H_{26}O_3Fe_2$, calculé %, H 5,28; C 63,41; Fe 22,49; trouvé %, H 5,40; C 63,57; Fe 21,76.

Ce dernier composé a été soumis aux traitements suivants :

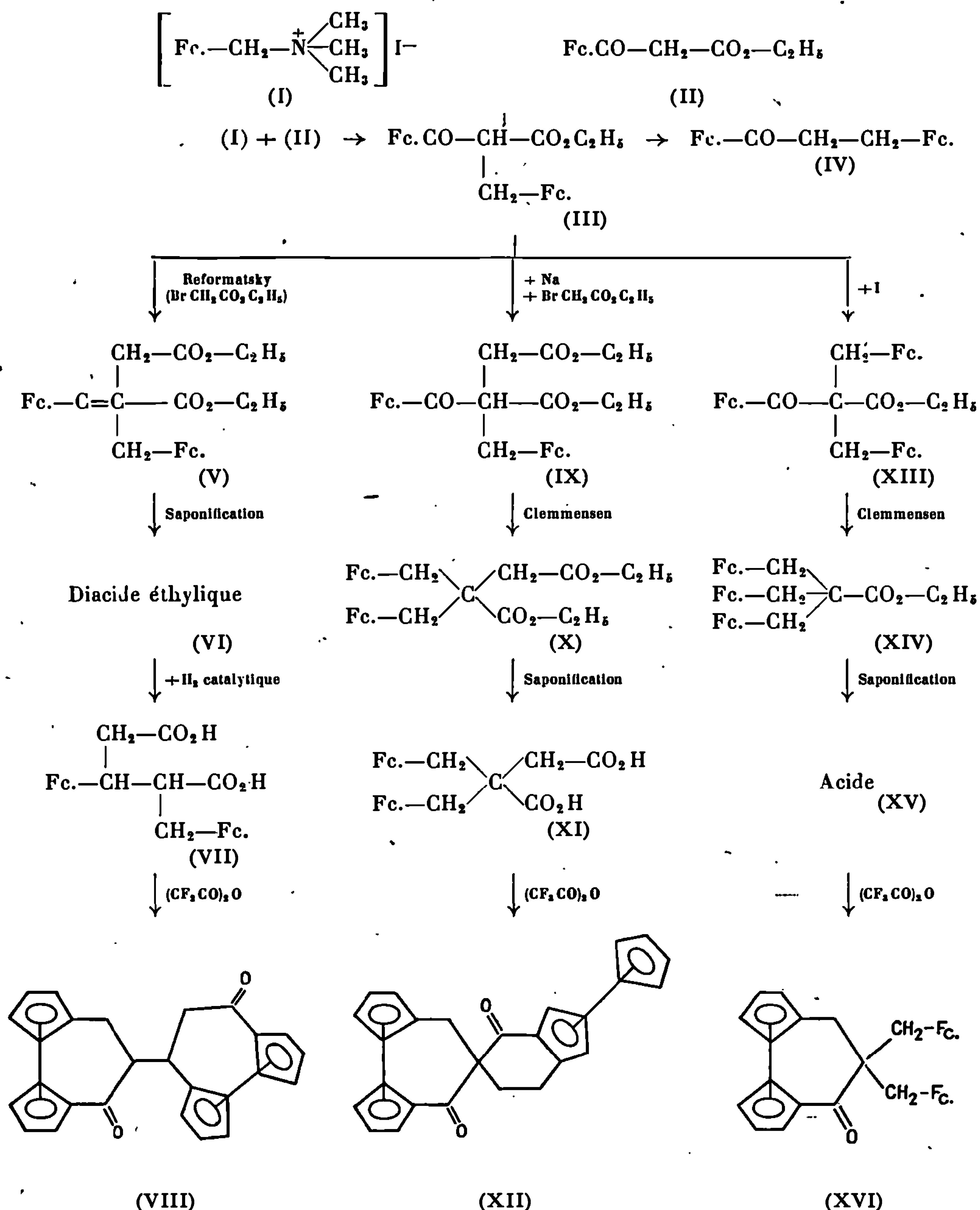
1° Saponifié par la potasse alcoolique à 2 %, (III) fournit le diferrocényl-1.4 propanone-1 (IV) : cristaux rouge orangé, F 112° (de l'hexane); Rdt 24 %.

Analyse. — $C_{23}H_{22}OFe_2$, calculé %, H 5,16; C 64,79; Fe 26,29; trouvé %, H 5,13; C 64,99; Fe 26,21.

A côté de ce composé, il y a formation accessoires d'acides ferrocénylpropionique, F 115° et ferrocènecarboxylique, F 215°, bien connus par ailleurs [([7]), ([8])].

2° Réduit par la méthode de Clemmensen, (III) donne le diferrocylacétate d'éthyle, F 85°, que nous avons déjà obtenu par une autre voie ainsi que l'acide correspondant et son produit de cyclisation hétéroannulaire ([2]).

3° Soumis à la réaction de Réformatsky, (III) donne avec un rendement de 60 % l'ester diéthylique de l'acide ferrocyl-2 ferrocényl-3 pentène-2



Nota : Dans ces formules, le symbole Fc. représente le radical ferrocényl. Fc.-CH_2 sera le ferrocyl et Fc.-CO le ferrocénoyl.

dioique-1.5 (V), résultant de la déshydratation spontanée de l'ester-alcool tertiaire, produit normal de la réaction. C'est une huile rouge orangé dont la saponification conduit à l'acide correspondant, cristaux rouges, F 116° (de l'éther + hexane); Rdt 34 %.

Analyse. — $C_{26}H_{24}O_4Fe_2$, calculé %, H 4,69; C 60,93; Fe 21,87; trouvé %, H 4,53; C 61,02; Fe 21,67.

L'hydrogénation catalytique de (VI) fournit l'acide saturé (VII) : cristaux jaunes, F 114° (de l'éther); Rdt 86 %.

Analyse. — $C_{26}H_{26}O_4Fe_2$, calculé %, H 5,06; C 60,70; Fe 21,79; trouvé %, H 5,29; C 60,87; Fe 21,60.

Cet acide (VII), traité par l'anhydride trifluoracétique subit une double cyclisation conduisant au composé (VIII) : cristaux orangé rouge, F 145° (de l'éther); Rdt 75 %.

Analyse. — $C_{26}H_{22}O_2Fe_2$, calculé %, H 4,60; C 65,27; Fe 23,46; trouvé %, H 4,64; C 64,80; Fe 23,16.

Cette structure se trouve confirmée par l'analyse d'une part et par le spectre infrarouge d'autre part (absence de bandes à 9 et 10 caractéristiques des cyclisations hétéroannulaires, suivant une règle bien connue) ([9]).

4° Le composé (III), après sodation et condensation avec le bromacétate d'éthyle conduit au ferrocénoyl-2 ferrocyl-2 succinate d'éthyle (IX) : globules rouges, F 95° (de l'hexane); Rdt 60 %.

Celui-ci, soumis à la réduction de Clemmensen est transformé avec un rendement de 94 % en α, α-diferrocylsuccinate d'éthyle (X) se présentant sous la forme d'une huile jaune visqueuse, facilement saponifiable en acide α, α-diferrocylsuccinique (XI) : cristaux jaunes, F 160°; Rdt 85 %.

Analyse. — $C_{26}H_{26}O_4Fe_2$, calculé %, H 5,06; C 60,70; Fe 21,79; trouvé %, H 4,82; C 60,65; Fe 21,77.

(XI) soumis à l'action de l'anhydride trifluoracétique subit une double cyclisation dont une seule doit être hétéroannulaire, en vertu d'une règle bien établie [([10]), ([11])], ce qui conduit au composé spirannique de formule (XII) : cristaux brun-clair, F 177°; Rdt 75 %.

Dosage de fer. — $C_{26}H_{22}O_2Fe_2$, calculé %, Fe 23,43; trouvé %, Fe 23,72.

5° (III) traité à nouveau par l'iodométhylate (I) conduit au ferrocénoyl-diferrocylacétate d'éthyle (XIII) : huile très épaisse se prenant lentement en masse vitreuse; Rdt 60 %.

Cette huile saponifiée par la potasse alcoolique fournit deux acides identifiés à l'acide diferrocylacétique, F 164°, et à l'acide ferrocènecarboxylique, F 215°, bien connus par ailleurs.

Soumis à la réduction de Clemmensen, (XIII) fournit le triferrocylacétate d'éthyle (XIV) : cristaux jaunes, F 158° (de l'éther); Rdt 86 %. Ce dernier a été saponifié en acide triferrocylacétique (XV) : cristaux jaunes, F 252° (de l'éther + benzène); Rdt 77 %.

Analyse. — $C_{33}H_{34}O_2Fe_3$, calculé %, H 5,34; C 64,12; Fe 25,65; trouvé %, H 5,27; C 64,34; Fe 25,40.

(XV) se cyclise sous l'action de l'anhydride trifluoracétique en (α-céto β, β-diferrocyltriméthylène)-1.1′ ferrocène (XVI); cristaux orangés, F 278° (de l'éther + hexane); Rdt 66 %.

Dosage de fer. — $C_{35}H_{32}OFe_3$, calculé %, Fe 27,55; trouvé %, Fe 27,34.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) C. R. Hauser et J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.*, U. S. A., 22, 1957, p. 482.
(2) A. Dormond, J. P. Ravoux et J. Décombe, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 940.
(3) A. Dormond, J. P. Ravoux et J. Décombe, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1152.
(4) A. Dormond et J. Décombe, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 149.
(5) K. L. Rinehart Jr, D. E. Bublitz et D. H. Gustafson, *J. Org. Chem.*, U. S. A., 85, 1963, p. 970.
(6) R. Quelet et R. Milcent, *Ann. Chim.*, 2, n° 3, 1967, p. 164.
(7) C. R. Hauser et J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.*, U. S. A., 22, 1957, p. 1246.
(8) G. D. Broadhead, J. M. Osgerby et P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 650.
(9) M. Rosenblum, W. C. Howells, A. K. Banerjee et C. Bennett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2726.
(10) K. L. Rinehart et R. J. Curby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3290.
(11) B. Gautheron, *Thèse*, Dijon, juin 1965.

*(Laboratoire de Chimie Appliquée,
Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des substitutions électrophiles des thiénopyrimidines.* Note (*) de M. **Max Robba**, Mme **Jeanne-Marie Lecomte** et M. **Michel Cugnon de Sevricourt**, présentée par M. Georges Champetier.

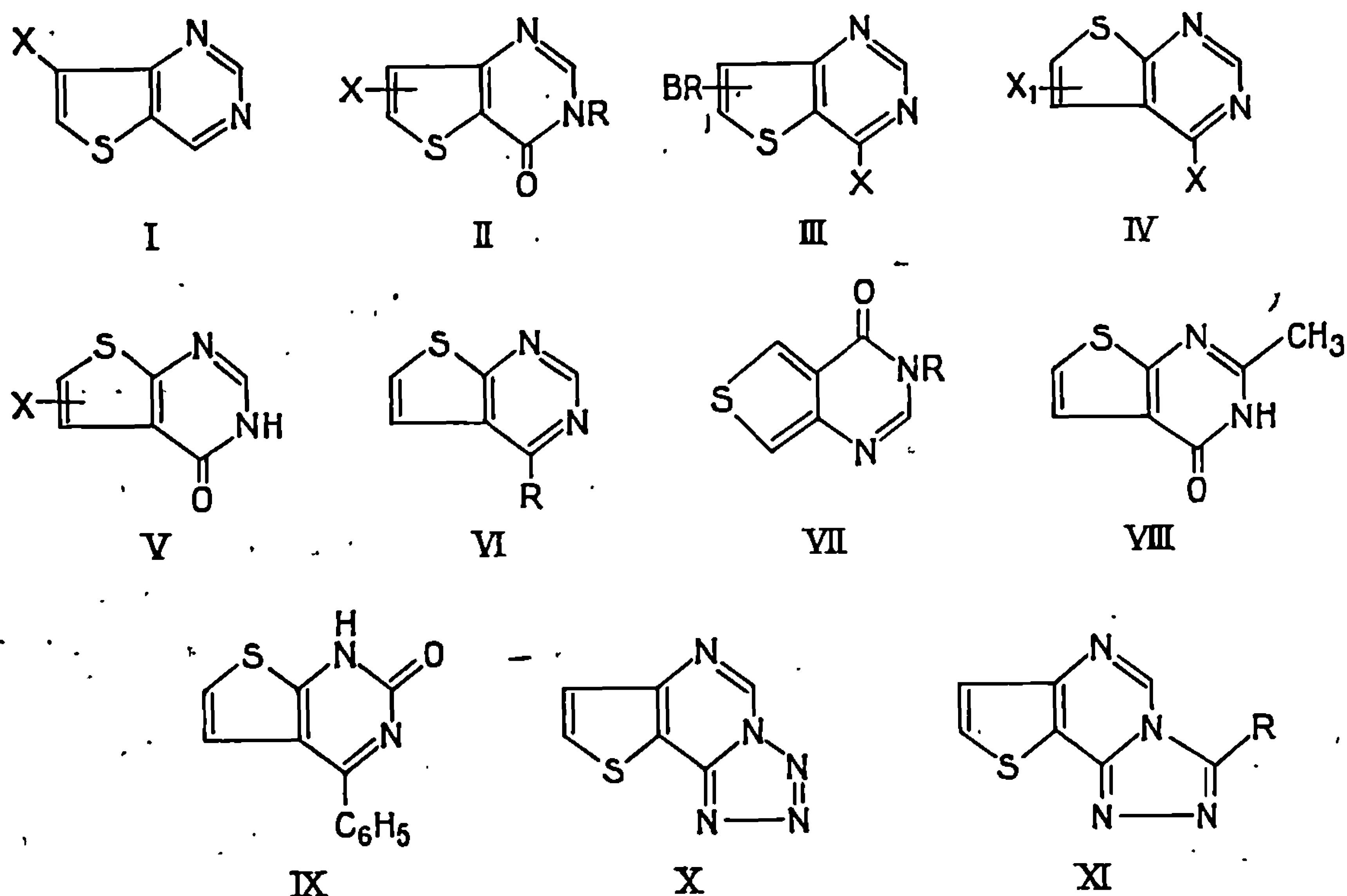
Les réactions de bromation et de nitration donnent des résultats positifs sur les thiéno-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] pyrimidines ainsi que sur les dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] pyrimidines. Les substitutions électrophiles du groupe lactame de la dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine et de la dihydro-1.2 oxo-1 thiéno-[3.4-*d*] pyrimidine réalisent des N-substitutions.

La thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (I) (X = H) déjà obtenue par réduction catalytique de la chloro-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine ([1]) est accessible avec de meilleurs rendements selon la méthode d'Albert ([2]) par oxydation à l'aide d'un courant d'oxygène de l'hydrazino-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine ([3]) en milieu alcalin. Cristaux blancs, F 83°; nitrate, F 170°; monoiodométhylate, F 228°. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : singulet à $9{,}23.10^{-6}$ (proton 2), doublets à $9{,}29.10^{-6}$ (proton 4) et $7{,}99.10^{-6}$ (proton 6), quadruplet à $7{,}53.10^{-6}$ (proton 7); $\mathcal{J}(H6 - H7) = 5{,}6$ HZ. On relève aussi un couplage lointain entre un proton thiophénique et un proton pyrimidinique ($\mathcal{J} = 0{,}78$ HZ).

L'existence de ces couplages intercycles est liée à une disposition *trans-trans* coplanaire entre les protons couplés ([4]). Étant donné son absence chez les thiéno-[3.2-*d*] pyrimidines substituées en 4 et compte tenu des résultats acquis dans des hétérocycles voisins comme la thiéno-[2.3-*d*] pyridazine ([5]) et la furo-[2.3-*d*] pyridazine ([6]) on peut conclure que ce couplage s'effectue entre les protons 4 et 7.

Essayées sur la thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine, la dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine et sur leurs isomères, thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine et dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, les réactions de substitution électrophile ont donné des résultats positifs. Chauffée au reflux dans le tétrachlorure de carbone avec du brome, la thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine fournit la bromo-7 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (I) (X = Br), F 173°. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : singulets à 8.10^{-6} (proton 6), 9,28 et $9{,}33.10^{-6}$ (protons 2 et 4); la disparition de la constante de couplage lointain permet d'attribuer au brome la position 7 et il en est de même dans le cas de la nitration. La nitro-7 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (I) (X = NO_2) est obtenue par chauffage de l'hétérocycle à 60° avec un mélange sulfonitrique, F 200°; spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : singulets à $9{,}11.10^{-6}$ (proton 6) 9,39 et $9{,}48.10^{-6}$ (protons 2 et 4). La dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine se prête aussi aux réactions de bromation et de nitration; les spectres de R. M. N. montrent que les attaques portent sur l'un des deux protons

thiophéniques. Dihydro-3.4 oxo-4 nitro-6 (ou -7) thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (II) ($X = NO_2$, R = H), F 245°; spectre de R. M. N. (DMSO), singulets à $9{,}21 . 10^{-6}$ (proton 6 ou 7) et à $8{,}25 . 10^{-6}$ (proton 2). Dihydro-3.4 oxo-4 bromo-6 (ou -7) thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine, (II) (X = Br, R = H), F 330°. Traitée par l'oxybromure ou l'oxychlorure de phosphore, celle-ci conduit à des dérivés dihalogénés : dibromo-4.6 (ou -7) thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (III) (X = Br), F 194°; chloro-4 bromo-6 (ou -7) thiéno-[3.2-*d*]



pyrimidine (III) (X = Cl), F 182°; spectre de R. M. N. (DMSO) : singulets à $9{,}06 . 10^{-6}$ (proton 2) et $8{,}69 . 10^{-6}$ (proton 6 ou 7). La réduction catalytique de ce dérivé à l'aide du charbon palladié peut conduire selon les conditions soit à la thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine soit à la chloro-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine.

L'examen des spectres de R. M. N. des produits de bromation et de nitration de la thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine et de la dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine indique que les substitutions s'effectuent sur le cycle thiophénique; les structures précises seront établies par voie chimique. Bromo-5 (ou -6) thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, (IV) (X = H, X_1 = Br), F 147°; spectre de R. M. N. (DMSO) : singulets à $7{,}79 . 10^{-6}$ (proton 5 ou 6), à 9,03 et $9{,}18 . 10^{-6}$ (protons 2 et 4). Bromo-5 (ou -6) dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, (V) (X = Br), F 304°; spectre de R. M. N. (DMSO) : singulets à $8{,}14 . 10^{-6}$ (proton 2) et à $7{,}55 . 10^{-6}$ (proton 5 ou 6). Nitro-5 (ou -6) dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, (V) ($X = NO_2$), F 308°; spectre de R. M. N. (DMSO) : singulets à 8,31 et $8{,}36 . 10^{-6}$. Les

halogénodéshydroxylations de ces deux thiénopyrimidones conduisent à des dérivés halogénés en 4 : chloro-4 bromo-5 (ou -6) thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, (IV) ($X = Cl$, $X_1 = Br$), F 116°; dibromo-4.5 (ou -6) thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, (IV) ($X = X_1 = Br$), F 108° et chloro-4 nitro-5 (ou -6) thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, (IV) ($X = Cl$, $X_1 = NO_2$), F 122°.

Les substitutions électrophiles du groupe lactame de la dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine et de la dihydro-1.2 oxo-1 thiéno-[3.4-*d*] pyrimidine (VII) (R = H) ([7]) réalisent des N substitutions.

Les spectres infrarouges des dérivés (II) (X = H) et (VII) obtenus présentent de fortes bandes CO vers 1670-1695 cm^{-1}. Méthyl-3 dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine, F 171°; β-cyanoéthyl-3 dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine, F 155°; benzyl-2 dihydro-1.2 oxo-1 thiéno-[3.4-*d*] pyrimidine, F 105°; carboxyméthyl-2 dihydro-1.2 oxo-1 thiéno-[3.4-*d*] pyrimidine, F 270°; phénacyl-2 dihydro-1.2 oxo-1 thiéno-[3.4-*d*] pyrimidine, F 152° et β-cyanoéthyl-2 dihydro-1.2 oxo-1 thiéno-[3.4-*d*] pyrimidine, F 128°.

Appliquée à des cétones thiophéniques orthoaminées, la synthèse de Bischler ([8]) permet d'accéder à des thiéno-[2.3-*d*] pyrimidines substituées en 4 (VI) : phényl-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, F 81°; α-thiényl-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, F 94° et α-furyl-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, F 132°. Les cétones sont obtenues par cyclisation du thioacétaldéhyde avec des nitriles β-cétoniques selon la méthode de Gewald ([9]) : amino-2 benzoyl-3 thiophène, F 147°, dérivé N-formylé, F 152°; amino-2 α-thénoyl-3 thiophène, F 121°, dérivé N-formylé, F 124°; amino-2 α-furoyl-3 thiophène, F 106°, dérivé N-formylé, F 143°; par chauffage dans l'urée à 200° l'amino-2 benzoyl-3 thiophène est cyclisé en dihydro-1.2 oxo-2 phényl-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (IX), F 254°. La méthyl-2 dihydro-3.4 oxo-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (VIII), F 206°, est préparée par chauffage de l'amino-2 carboxamido-3 thiophène dans le chlorure d'acétyle. D'autre part, l'hydrazino-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine permet de fixer un troisième cycle sur la thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine : elle est cyclisée par l'acide formique en *s*-triazolo-[5.1-*f*] thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (XI), (R = H), F 177° et par l'acide acétique en l'homologue méthylé (XI), ($R = CH_3$), F 178°. Avec l'acide nitreux, la cyclisation produit la tétrazolo-[5.1-*f*] thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (X), F 175°. Les micro analyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les détails expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 15 juillet 1968.

([1]) M. Robba, J. M. Lecomte et M. Cugnon de Sevricourt, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 100.

([2]) A. Albert et G. Catterall, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 1533.

([3]) Brevet spécial de médicament n° 4321 M, 1er août 1966 (Société dite : Dr Karl Thomae, G. M. B. H.), PV. 8069.

([4]) J. A. Elvidge et R. G. Foster, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 981.

([5]) B. ROQUES, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1968.
([6]) M. ROBBA et M. C. ZALUSKI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître).
([7]) B. R. BAKER, J. P. JOSEPH, R. E. SCHAUB, F. H. MC EVOY et J. H. WILLIAM *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 138.
([8]) A. BISCHLER, *Ber der deutsch Chem. Ges.*, 24, 1891, p. 506.
([9]) K. GEWALD, *Ber. der deutsch Chem. Ges.*, 98, 1965, p. 3571.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Polytechniqu*
17, rue Descartes, Paris, 5e
et *Chaire de Pharmacie chimique,*
École Nationale de Médecine et de Pharmacie,
1, rue Vaubenard, Caen, Calvados.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la solvatation des cations hydrogène et alcalins.* Note de M. Clément Courty, présentée par M. Louis de Broglie.

Comme suite au travail déjà publié sur la dimension des ions alcalins, l'auteur détermine d'après les conductances équivalentes limites et les dimensions de ces ions « libres », le nombre de molécules d'eau fixé par ion.

Il est bien connu que si une particule élémentaire mobile de charge électrique ne est soumise à un champ électrique E, la force neE qui la sollicite est gênée par la résistance à l'avancement de la forme $\mu v m$, v étant la vitesse limite qu'elle atteint, m sa masse et μ un facteur qui dépend de la forme de la particule et de la nature du fluide dans lequel elle se meut. La vitesse limite vaut donc $v = ne\mathrm{E}/\mu\mathrm{m}$. Mais on considère la mobilité M qui est la vitesse limite pour un champ électrique unité, $\mathrm{M} = ne/\mu m$, qui prend une valeur constante lorsque la particule est un ion en solution et que la dilution de cet ion est infinie. Alors apparaît une conductance équivalente limite qui est le produit de cette mobilité par le faraday F. Si on la désigne par λ_0 on a donc $\lambda_0 = ne\mathrm{F}/\mu m$. Mais e, charge élémentaire, et F étant connus, on a plus simplement $\lambda_0 = \mathrm{K}.n/\mu m$ et K, lorsque λ_0 s'exprime en mhos-cm est tel que

$$\lambda_0 = 15\,464.10^{-11}\,\frac{n}{\mu m}. \tag{1}$$

Il semble que la connaissance expérimentale de λ_0 ne présente que peu d'intérêt, n et m étant généralement connus, si ce n'est la détermination du facteur μ.

En réalité, et nous allons le montrer, la connaissance de λ_0 permet de déterminer le nombre de molécules de solvant entraînées avec lui par l'ion, c'est-à-dire ce que l'on appelle « solvatation » et « hydratation » lorsque le solvant est l'eau. Cela provient du fait que m, la masse devient $(m_0 + x\mathrm{M})$, x étant le nombre de molécules, M la masse du solvant et m_0 la masse de l'ion-gramme.

Dans une Note précédente [1], je montrais, il y a un an, que la mécanique ondulatoire d'abord, le diamagnétisme et la cristallographie ensuite, permettaient de préciser les dimensions des atomes alcalins et alcalino-terreux. Il est facile d'en déduire les numéros atomiques effectifs Z^* de ces atomes pour l'électron optique. Il va de soi que si l'effet d'écran valait l'unité pour chaque électron, ces numéros atomiques effectifs seraient

tous égaux à 1. Ils représenteraient, alors, ce que l'on convient d'appeler la charge de ces atomes ayant perdu l'électron optique. Mais Z^* est toujours supérieur à 1, l'effet d'écran étant toujours inférieur à l'unité.

Or la confrontation des conductances équivalentes limites et ces nombres atomiques effectifs, qui doivent représenter le nombre n de charges élémentaires des ions alcalins, varient dans le même sens comme le montre le tableau suivant où figure m la masse de l'ion-gramme.

Ions.	Li^+.	Na^+.	K^+.	Rb^+.	Cs^+
n	1,1423	1,16146	1,44876	1,49046	1,47249
λ_0 [2]	38,64	50,15	73,50	77,81	77,26
m	6,939	22,9898	39,102	58,47	132,905

Chacun sait que si λ_0 est beaucoup plus faible pour Li^+ que pour Cs^+ malgré le gros écart de m, cela est dû à la solvatation plus marquée pour l'ion Li^+ en raison de son rayon beaucoup plus faible, donc au champ qu'il crée, beaucoup plus fort.

Tous ces ions alcalins étant sphériques, le facteur μ qui, c'est bien connu, est proportionnel à leur rayon, doit pouvoir être déterminé.

Supposons que l'ion Cs^+, le plus gros, ne soit pas hydraté en solution aqueuse. Affectant à cet ion libre le rayon 1,6874 Å, peu différent de 1,65 qu'on lui attribue dans les cristaux, il est facile d'après l'équation (1) de déterminer d'abord μ et de poser ensuite $\mu = k.1{,}6874.10^{-8}$ on trouve ainsi $k = 1{,}3142.10^{-8}$.

On peut maintenant calculer μ pour chaque ion alcalin à condition de prendre comme rayon non pas celui de l'ion lui-même mais celui du groupe « ion-solvaté ».

Or il faut connaître l'épaisseur d'une mono couche d'eau entourant l'ion. En admettant l'écart 0,96 Å entre le centre de l'oxygène et celui d'un hydrogène dans l'eau, puis l'angle de 105° formé par les deux liaisons de covalence, le calcul élémentaire montre que cette épaisseur doit être de 1,544 Å inférieure au « rayon » admis pour la molécule d'eau qui serait de l'ordre de 1,70 Å. Nous allons poser que le rayon de chaque ion est donc majoré de 1,544 Å. En prenant, pour les ions, les rayons que nous avons déterminés de la même manière que ceux des métaux alcalins [1], et en posant pour chaque ion :

$$\mu = 1{,}3142.10^{-8}(r + 1{,}544).10^{-8}$$

et

$$m = m_0 + 18{,}01534x,$$

ces valeurs portées dans l'équation (1) permettent de déterminer x. On trouve alors :

Ion.	r(Å).	$\mu.10^{11}$.	x.	x arrondi.
Li^+	0,301 855	2,425 815 176	10,075 6	10
Na^+	0,757 66	3,024 832 264	5,296 0	5
K^+	1,174 9	3,573 167 384	2,569 29	3
Rb^+	1,438 82	3,919 221 463	—0,548	0

Mais, la sphère constituée par l'ion Li^+ peut-elle admettre, au contact, dix molécules d'eau ? Chaque molécule serait hérissée sur l'ion, l'oxygène étant à son contact. Ne sachant pas comment ces molécules vont s'orienter mutuellement on peut admettre qu'elles nécessitent, chacune, un espace déterminé par un cône d'axe formé par la bissectrice de l'angle de 105°. La géométrie permet facilement de déterminer l'aire de la calotte sphérique ainsi nécessitée par molécule. Elle vaut 2,70 (Å)². Mais la sphère constituée par l'ion solvaté, *à une seule couche d'eau,* aurait une aire totale de 42,81 (Å)². Pour savoir combien de calottes peuvent faire partie de la surface de la sphère, il suffit de calculer le nombre de carrés circonscrits à la base de la calotte, c'est-à-dire poser, *n* étant ce nombre.

$$n = \frac{42,81}{\frac{4}{\pi}} \times 2,70 = 42,81 \times \frac{\pi}{10,8} \# 3,96 \times \pi \# 12,44.$$

L'ion Li^+ peut fixer un peu plus de 12 molécules d'eau. Mais alors ces molécules d'eau, en tournant, pourraient se toucher par les atomes d'Hydrogène. Si ces derniers se repoussent on comprend que le nombre dix trouvé par le calcul soit plus raisonnable.

Il va de soi que le nombre négatif, voisin de zéro, trouvé pour le cation Rb^+, n'a pas de sens puisque nous avons supposé que le rayon du cation était majoré de la couche d'eau! On a donc $x = 0$. L'ion Rb^+ ne serait pas solvaté, l'ion Cs^+ non plus et l'hypothèse de base est justifiée.

Pour les ions Na^+ et K^+, le raisonnement est valable.

Demandons-nous, pour terminer, ce que donnerait le même raisonnement pour l'ion H^+. Ici le rayon de H^+ étant négligeable, il faut prendre le rayon apparent de la molécule d'eau estimé à 1,70 Å. Le calcul, conduit de la même manière, donne $x = 1,042$. Pour avoir x exactement égal à l'unité il faudrait prendre comme rayon apparent de l'eau 1,768 Å.

Ainsi les ions H^+, Li^+, Na^+, K^+, fixeraient par solvatation respectivement 1, 10, 5, 3 molécules d'eau.

Ces nombres ne sont pas trop éloignés de ceux que l'on a estimés depuis près d'un siècle et dont les plus connus sont ceux de Washburn [3] : 0,9, 12,6, 7,4 et 4,1.

(1) C. Courty, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1.

(2) R. Parsons, *Handbook of electrochemical Constants*, Butter Worth, Scientific Publication, London, 1959, p. 85.

(3) *Voir* Gladstone, *Electrochimie des Solutions*, Alcan Paris, 1936, p. 51.

(*Laboratoire de la Chaire de Chimie physique*
de la Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure du coefficient de diffusion du carbone dans le rhénium.* Note (*) de MM. **Robert Ducros** et **Pierre Le Goff**, présentée par M. Maurice Letort.

On mesure en continu par spectrométrie de masse la vitesse de formation de l'oxyde de carbone, quand on chauffe vers 1500-2000°K, en présence d'oxygène, un ruban de rhénium préalablement carburé, la diffusion du carbone dans le rhénium étant le processus limitatif. On détermine ainsi :

$$D = (0,1 \pm 0,04) \exp - \left(\frac{53\,000 \pm 5\,000}{RT} \right) \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Nous avons décrit par ailleurs (1) l'étude cinétique de la pyrolyse de l'éthylène à très basse pression sur rubans de rhénium à haute température. Cette pyrolyse donne naissance à du carbone qui diffuse à l'intérieur du métal jusqu'à formation d'une solution solide dont le titre limite à saturation est compris entre 2 et 3 % en atome/atome entre 1500 et 2 000°K (1). Mais l'étude cinétique de cette carburation ne permet pas d'atteindre facilement la vitesse de diffusion du carbone dans le métal : il est préférable d'étudier le processus inverse de décarburation comme l'ont fait Becker et coll. (2) pour le tungstène. Le principe de la méthode est de mesurer la vitesse de formation de l'oxyde de carbone quand on chauffe un ruban de métal carburé en présence d'un excès d'oxygène : on se place dans des conditions telles que la diffusion du carbone dans le métal soit le processus limitatif, les deux autres processus, à savoir la réaction superficielle du carbone avec l'oxygène et la désorption de CO, étant beaucoup plus rapides (3).

Le ruban de rhénium, de longueur 14 cm, largeur 1 mm, épaisseur 30 μ, est chauffé par effet Joule dans une ampoule de verre où le vide résiduel est de 10^{-6} torr; la vitesse de pompage est 3,6 l/s. Après carburation, le ruban est chauffé sous vide 15 mn à 2 000°K pour uniformiser sa composition, puis il est ramené à la température ambiante. De l'oxygène est introduit dans l'enceinte sous 10^{-3} torr et le ruban est brusquement porté à la température désirée, comprise entre 1500 et 2 000°K. Un spectromètre de masse relié à l'enceinte donne en continu la variation de pression partielle d'oxyde de carbone. La figure 1 présente un exemple de courbe obtenue. Pour exploiter une telle courbe, on assimile le ruban à un milieu infini limité par deux plans parallèles séparés par une distance h. On supposera qu'à l'instant initial la concentration en carbone est uniforme dans toute l'épaisseur du ruban, sauf à la surface même où elle devient immédiatement nulle, car la réaction chimique superficielle est supposée être infiniment rapide. La résolution de l'équation générale de la diffusion avec ces conditions limites est classique; d'après Jost (4), la variation de

concentration moyenne de carbone en fonction du temps est donnée par

$$\text{(1)} \qquad \frac{C_M - C_f}{C_i - C_f} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp - \left[\frac{(2n+1)\pi}{h}\right]^2 Dt,$$

où C_i est la concentration initiale, C_f la concentration au bout d'un temps infini et C_M la concentration moyenne à l'instant t. On détermine C_M en mesurant l'aire comprise sous la courbe de la figure 1 entre les instants t et $+\infty$.

Pour un temps suffisamment long, seul le premier terme de la série est à considérer. Comme de plus, la concentration C_f est négligeable

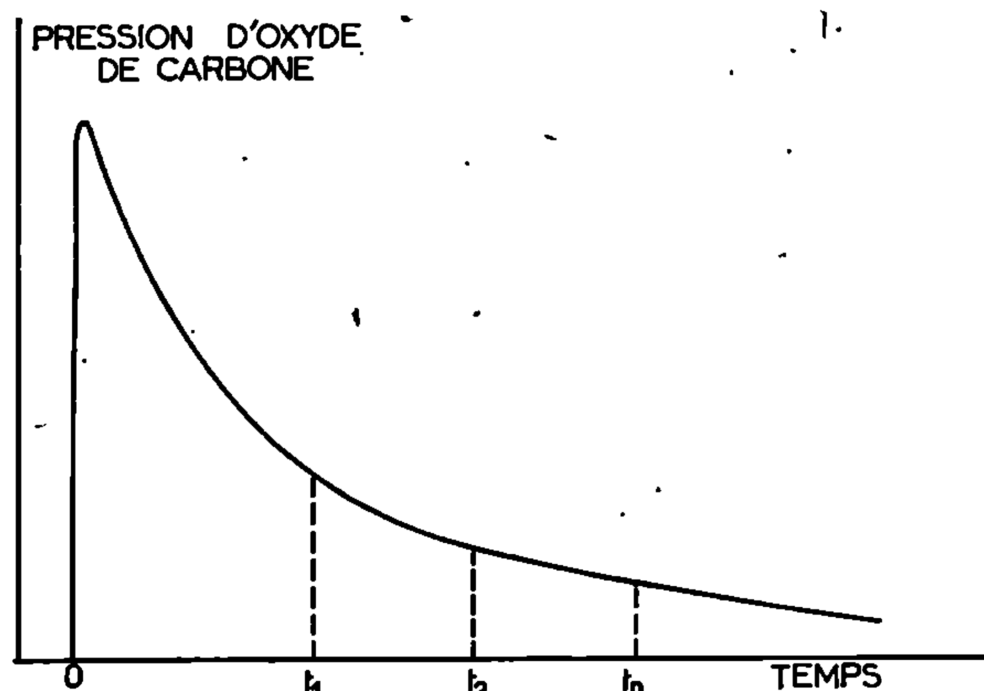


Fig. 1. — Variation de la pression d'oxyde de carbone en fonction du temps au cours de la décarburation du ruban.

devant C_M et C_i dans toutes nos mesures, l'équation précédente se réduit à la forme simple :

$$\text{Log} \frac{C_M}{C_i} = - \frac{\pi^2 Dt}{h^2} + \text{Cte}.$$

— Les aires mesurées sous la courbe 1 pour des temps croissants t_1, t_2, ..., t_n correspondent donc à des concentrations moyennes décroissantes C_{M_1}, C_{M_2}, ..., C_{M_n}, que l'on a reportées en coordonnées logarithmiques sur la figure 2. La pente de chaque droite ainsi obtenue permet donc de calculer le coefficient de diffusion D en *valeur absolue* à une température donnée.

Nous avons ainsi effectué trois séries de déterminations pour trois valeurs du titre initial en carbone : $X_A = 0{,}7\ \%$, $1{,}4\ \%$ et $2{,}5\ \%$. Les résultats sont rassemblés sur le diagramme d'Arrhénius de la figure 3 qui montre que l'énergie d'activation ainsi mesurée est bien indépendante du titre initial en carbone. Le terme pré-exponentiel varie peu avec X. Ces résultats se représentent finalement par une équation unique :

$$D = (0{,}1 \pm 0{,}04) \exp - \left(\frac{53\,000 \pm 5\,000}{RT}\right) \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \text{ entre } 1500 \text{ et } 2\,000\,°\text{K}.$$

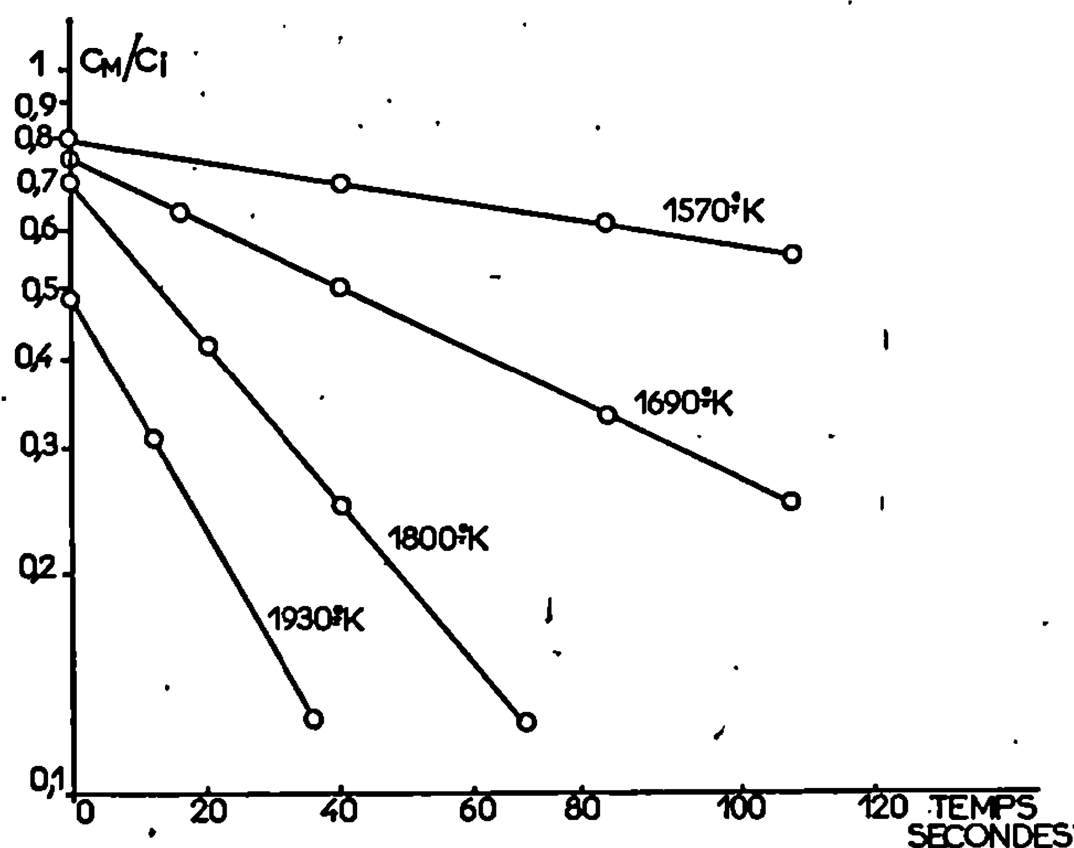


Fig. 2. — Rapport de la concentration moyenne à la concentration initiale en carbone, en fonction du temps au cours de la décarburation du ruban.

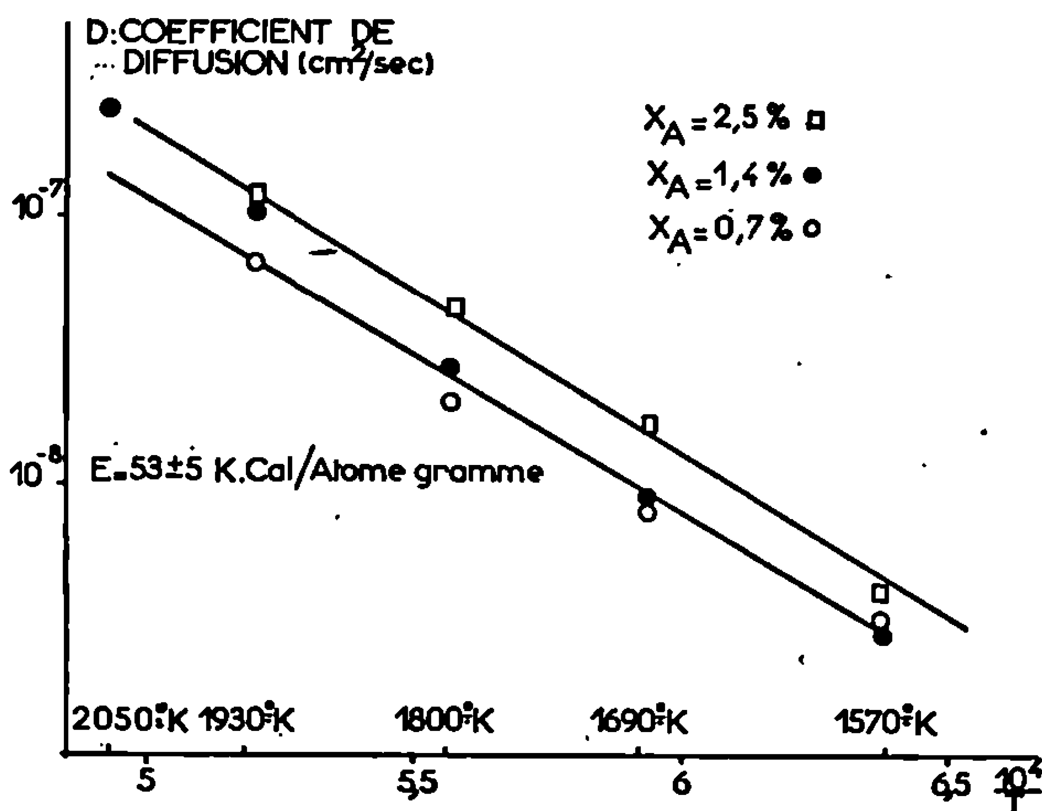


Fig. 3. — Diagramme d'Arrhénius du coefficient de diffusion du carbone dans le rhénium.

Pour la diffusion du carbone dans le tungstène, Becker et coll. ont également trouvé une énergie d'activation de 50 kcal/at-g mais le terme pré-exponentiel est beaucoup plus petit : $1,6.10^{-6}$ cm²/s.

(*) Séance du 9 septembre 1968.

(1) R. Ducros et P. Le Goff, *Surface Science* (à paraître); R. Ducros, *Thèse*, Nancy, 1968.
(2) J. A. Becker, E. J. Becker et R. G. Brandes, *J. App. Phys.*, 32, 1961, p. 411.
(3) R. P. H. Gasser, R. Thwaites et J. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.*, 63, (1), 1967, p. 195-199.
(4) W. Jost, *Diffusion in solids, liquids, gases*, Academic Press, New York, 1960, p. 35-37.

(*Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S., Villers-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Vitesses de dismutation de l'uranium V et d'apparition de l'uranium IV au cours de la photoréduction de l'uranium VI en milieu sulfurique.* Note de MM. **René Bressat**, **Bernard Claudel**, **Michel Fève** et **Gérard Giorgio**, transmise par M. Marcel Prettre.

Par l'emploi simultané des techniques spectrophotométrique et potentiométrique, nous montrons que lors de la photoréduction par l'éthanol en milieu sulfurique du sulfate d'uranyle, la dismutation de l'uranium V est la réaction élémentaire qui produit l'uranium IV.

La formation d'uranium V au cours de la réduction de l'uranium VI à l'état d'uranium IV a été souvent invoquée, par exemple par Heidt [1] lors de la photoréduction du perchlorate d'uranyle par le méthanol en milieu perchlorique. Toutefois, l'instabilité de l'uranium V, due à la rapidité de sa dismutation, symbolisée par



$$2U^{V} \rightarrow U^{VI} + U^{IV}$$

empêche le plus souvent d'apporter une preuve expérimentale directe de l'existence de cet intermédiaire.

Nous nous sommes proposé de montrer qu'au cours de la photoréduction par l'éthanol du sulfate d'uranyle en milieu sulfurique, l'uranium IV apparaît à la même vitesse que se dismute l'uranium V.

La source lumineuse utilisée est une lampe à vapeur de mercure à haute pression « Philips » modèle HP 250. La solution à réduire est placée dans une cuve cylindrique à axe horizontal, en verre « pyrex », A (*fig.* 1). Le rayonnement de la lampe ne traverse aucun filtre avant d'atteindre la cuve. La solution est balayée par de l'azote soigneusement désoxygéné (par passage dans un four à cuivre suivi d'un barboteur à amalgame d'aluminium), au débit de 300 cm^3/h, pendant au moins 12 h avant le début de l'illumination. Une pompe péristaltique entraîne de manière continue le milieu réactionnel dans la cellule B d'un spectrophotomètre, où est mesurée l'absorption de la radiation de longueur d'onde $\lambda = 649$ nm, ce qui permet de déterminer la concentration en uranium IV.

Une électrode de platine et une électrode au sulfate mercureux plongent dans la cuve A. Le potentiel de l'électrode de platine est fixé par le couple électrochimique réversible U^{VI}/U^{V} [(2), (3), (4)], ce qui permet de calculer la concentration en uranium V, à condition de connaître le potentiel normal E_0 du système U^{VI}/U^{V} dans notre milieu réactionnel. Nous l'avons

déterminé par polarographie sur électrode à goutte de mercure en utilisant comme électrode de référence la même électrode au sulfate mercureux que celle qui est utilisée pour la mesure potentiométrique. Il a pour valeur $E_0 = -626 \pm 5$ mV. L'incertitude de 5 mV sur la valeur de E_0 a pour conséquence une erreur possible atteignant 20 % sur la valeur de la concentration instantanée de U^V.

Sur la figure 2 sont portés les enregistrements de la transmission de la solution en réaction et du potentiel de l'électrode de platine en fonction

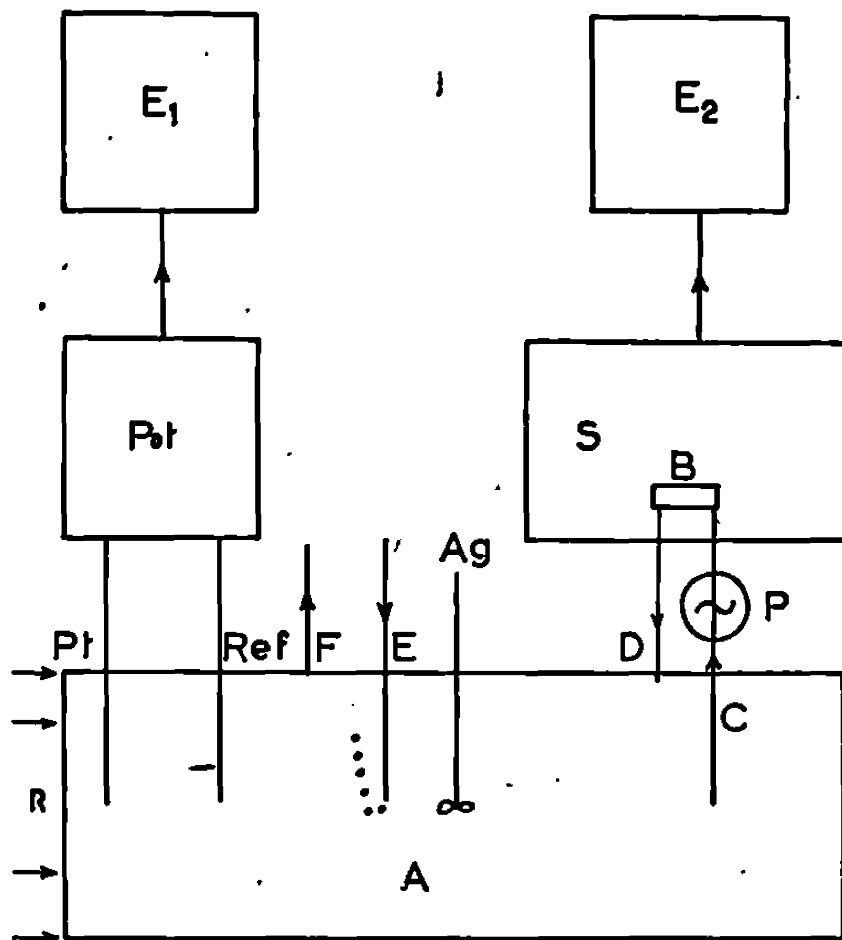


Fig. 1. — Appareillage expérimental.

A, cuve de réduction; Ag, agitateur; B, cellule du spectrophotomètre; C, prélèvement de solution; D, retour de solution; E, barbotage azote; E_1, enregistreur 1; E_2, enregistreur 2; F, sortie azote; P, pompe péristaltique; Pot, potentiomètre; Pt, électrode de platine; R, rayonnement incident; Ref, électrode de référence; S, spectrophotomètre.

du temps. Le point E correspond à l'extinction de la lampe. Les courbes font apparaître les phénomènes suivants :

1° Après une période d'induction de 9 mn environ, la transmission de la solution diminue régulièrement par suite de la formation de U^{IV}. Après l'extinction de la lampe, l'uranium IV disparaît lentement par oxydation.

2° Durant les premiers instants de l'illumination, le potentiel de l'électrode de platine varie très vite, et, après la même période d'induction de 9 mn, se stabilise, ce qui montre que la concentration en uranium V est alors stationnaire, par suite de l'égalité des vitesses des deux réactions d'apparition photochimique de U^V d'une part, et de disparition par dismutation d'autre part. La première de ces deux réactions cesse au

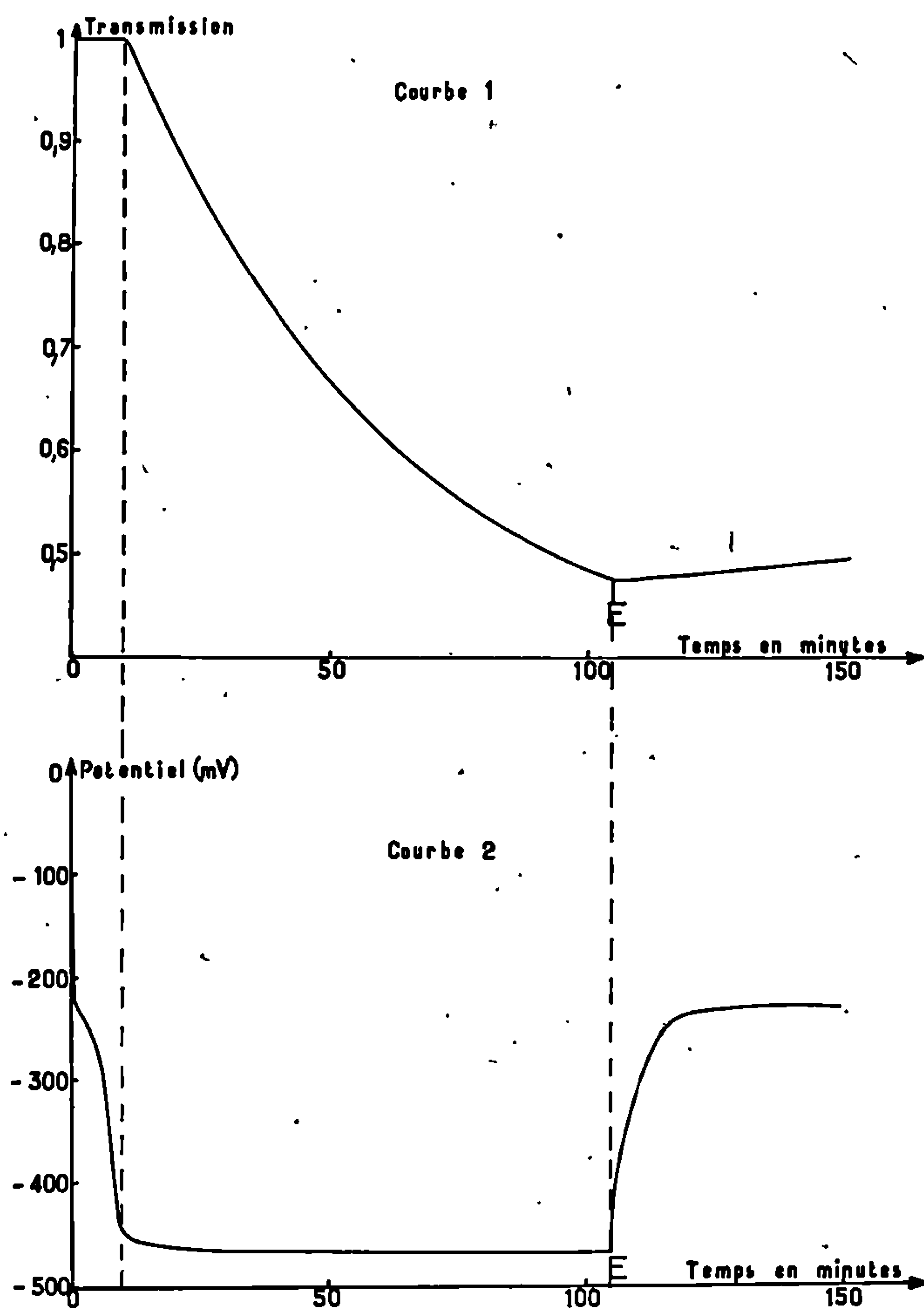


Fig. 2. — Évolution de la transmission de la solution et du potentiel d'une électrode de platine.
Concentrations initiales (en moles.litre^{-1}) :
$(U^{VI}) = 1,56.10^{-3}$; $(H_2SO_4) = 0,45$; $(C_2H_5OH) = 0,174$. Température : 25°C. pH 0,46.
Énergie lumineuse reçue : $3,48.10^{-7}$ einsteins.s^{-1}.

point E. Donc, au-delà de ce point, la variation du potentiel est due uniquement à la réaction élémentaire de dismutation de U^V. Par conséquent, la variation du potentiel d'électrode pendant les premiers instants de la période obscure donne accès à la vitesse de cette réaction.

La vitesse d'apparition de U^{IV} est liée à la dérivée de la courbe 1 par

$$\frac{d(U^{IV})}{dt} = -\frac{1}{2,3\,\varepsilon l T}\frac{dT}{dt} \tag{1}$$

où ε représente le coefficient d'extinction molaire de l'espèce U^{IV} (soit 48 mole^{-1}.l.cm^{-1} à $\lambda = 649$ nm), l la longueur de la cellule du spectrophotomètre, T la transmission, t le temps.

A la température de 25°C, la vitesse de disparition de U^V est liée à la dérivée de la courbe 2 par

$$-\frac{d(U^V)}{dt}=\frac{2,3(U^V)}{0,059}\frac{dE}{dt}. \qquad (2)$$

Si l'uranium IV provient uniquement de la réaction élémentaire de dismutation de l'uranium V, la vitesse de disparition de cette espèce doit être le double de la vitesse d'apparition de la première. La détermination graphique des pentes des tangentes aux courbes de la figure 2 au point E et l'utilisation des expressions (1) et (2) conduisent aux valeurs suivantes de ces vitesses :

disparition de U^V : $1,7.10^{-7} \pm 3,5.10^{-8}$ mole.l.s^{-1};
apparition de U^{IV} : $0,8.10^{-7} \pm 0,8.10^{-8}$ mole.l.s^{-1}.

Elles apparaissent donc bien dans le rapport 2, ce qui confirme que la dismutation de U^V est responsable de l'apparition de U^{IV}.

L'étude cinétique de la dismutation de U^V a déjà été faite [(5), (6), (7)]. Elle a conduit à la loi

$$-\frac{d(U^V)}{dt}=k(H^+)(U^V)^2. \qquad (3)$$

Dans nos conditions expérimentales, l'utilisation de l'expression (3) conduit à la valeur suivante de la vitesse spécifique

$$k=2,3.10^5 \pm 0,9.10^5 \text{ mole}^{-2}.\text{l}^{-2}.\text{s}^{-1}.$$

(1) L. J. HEIDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5962.
(2) E. F. KRITCHEVSKY et J. C. HINDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2096.
(3) D. M. H. KERN et E. F. ORLEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2102.
(4) H. G. HEAL, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1945, p. 1.
(5) G. GORDON et H. TAUBE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1961, p. 272.
(6) H. IMAI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 1957, p. 873.
(7) H. G. HEAL et J. G. N. THOMAS, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 11.

(Laboratoire de Cinétique chimique de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

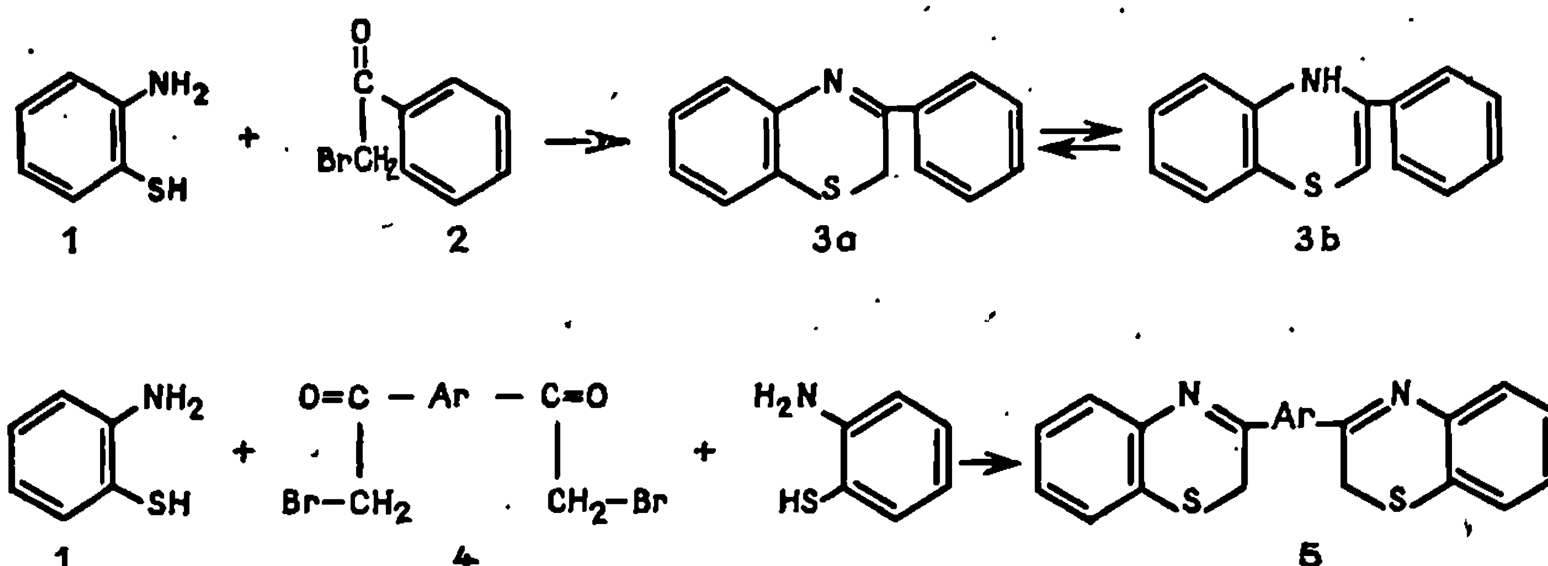
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymères thermostables : polyarylène-3.3' bis-(benzothiazine-1.4 yl)-7.7'.* Note (*) de MM. **Pierre Bottex, Bernard Sillion** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

La condensation d'arylène bis-bromocétone sur la dimercapto-3.3' benzidine conduit à des polymères dont les masses moléculaires déterminées par dosage du brome terminal, sont comprises entre 10 000 et 20 000. Par analogie avec les composés modèles, on peut attribuer la forme azométhine au cycle benzothiazine. Ces polymères, qui ne présentent pas de perte de poids avant 600° en atmosphère inerte, commencent à se décomposer dès 350° dans l'air.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]), que la phényl-3 benzothiazine-1.4, obtenue par condensation de l'*o*-aminothiophénol 1 sur l'α-bromoacétophénone 2, existe sous deux formes en équilibre : une forme azométhine, 3 *a*, et une forme amine, 3 *b*. Ceci est important si l'on envisage d'introduire le cycle benzothiazine en polymérisation car les propriétés des polymères dépendront de la présence de l'une ou l'autre forme.

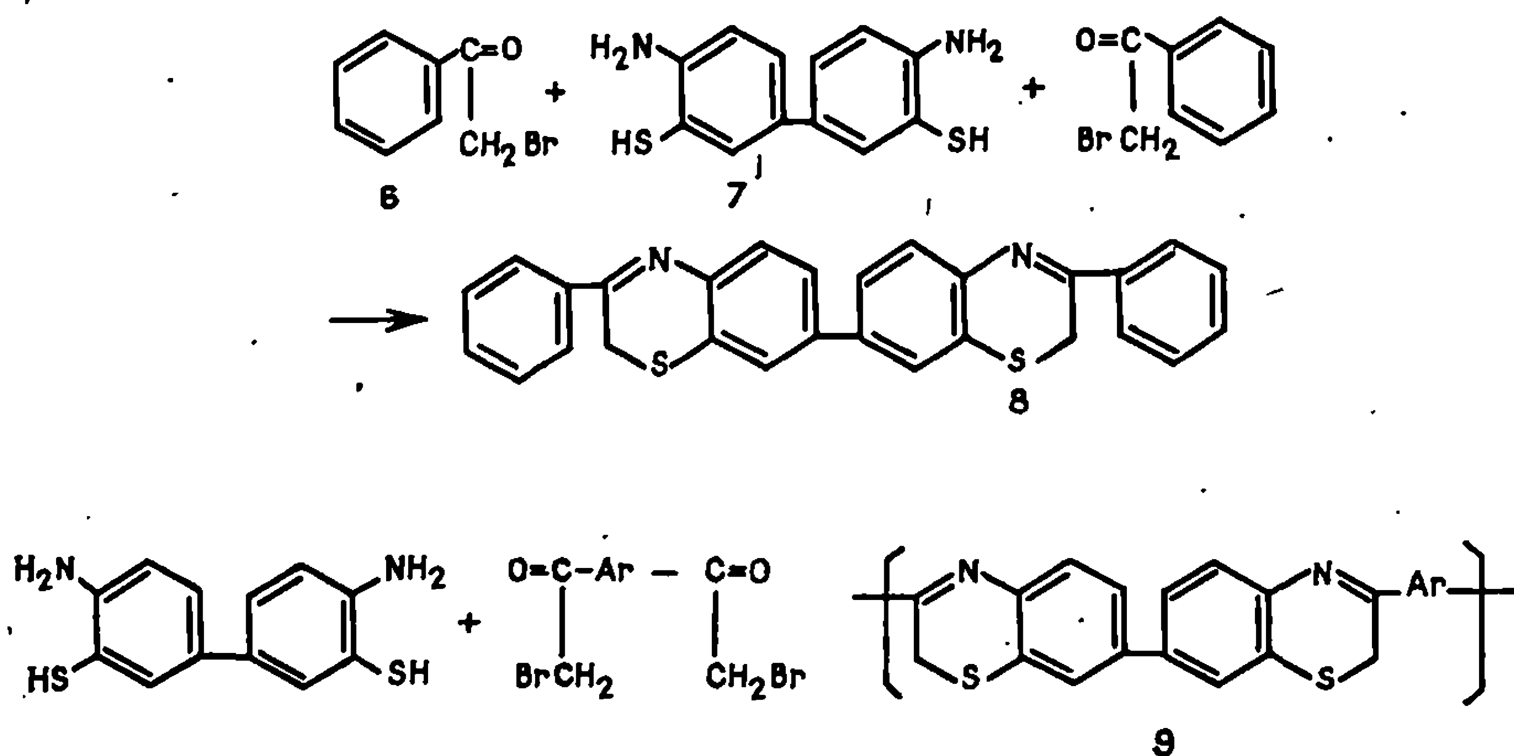
Avant d'aborder la synthèse des polyarylbenzothiazines par polycondensation d'un bis-*o*-aminothiophénol sur une bis-bromométhylarylcétone, nous avons cherché à vérifier si l'on retrouvait l'existence des deux formes sur des composés modèles plus représentatifs des motifs du polymère.

Nous avons synthétisé une série de bis-arylbenzothiazine-1.4, soit en condensant les arylène bis-bromométhylcétones 4 *a*, 4 *b*, 4 *c*, 4 *d*, sur l'*o*-aminothiophénol 1, ce qui conduit aux arylène-bis-benzothiazines correspondantes 5 *a*, $C_{22}H_{16}N_2S_2$, F_{inst} 226°, 5 *b*, $C_{22}H_{16}N_2S_2$, F_{inst} 255°, 5 *c*, $C_{28}H_{20}N_2S_2$, F_{inst} 265°, 5 *d*, $C_{28}H_{20}ON_2S_2$, F_{inst} 244°; soit en condensant l'α-bromoacétophénone, 6, sur la dimercapto-3.3' benzidine, 7, pour obtenir la diphényl-bis-benzothiazine, 8, $C_{28}H_{20}N_2S_2$, F_{inst} 325°.



(4 *a*)	Ar = C_6H_4 *para*	(5 *a*)	(4 *b*)	Ar = C_6H_4 *méta*	(5 *b*)
(4 *c*)	Ar = C_6H_4—C_6H_4	(5 *c*)	(4 *d*)	Ar = C_6H_4—O—C_6H_4	(5 *d*)

Pour toutes ces bis-benzothiazines, le spectre infrarouge ne présente pas de bande —NH à 3 370 cm^{-1} mais, par contre, laisse apparaître une bande due au $—CH_2$ à 3 050 cm^{-1}. Dans le cas du composé 5 *a*, le spectre de résonance magnétique nucléaire ne montre pas de signal vers 4.10^{-6} mais un signal à $3{,}66.10^{-6}$ dont l'intégration correspond aux quatre protons méthyléniques pour la molécule, ce qui confirme la forme azométhine du cycle benzothiazine.



(9 *a*) Ar : *p*-phénylène.
(9 *b*) Ar : *m*-phénylène.
(9 *c*) Ar : biphénylène-4.4′.
(9 *d*) Ar : oxybiphénylène-4.4′.

Nous avions constaté que le mélange des formes 3 *a* et 3 *b* de la phényl-3 benzothiazine-1.4 s'oxydait très facilement en un composé doublé ([1]). Nous avons remarqué que les bis-benzothiazines précédentes sont beaucoup plus stables : c'est ainsi par exemple que le composé 5 *b* résiste à l'action de l'azodicarboxylate d'éthyle qui oxydait la phénylbenzothiazine 3 *a*-3 *b*.

Une série de polyarylbenzothiazines a été préparée par condensation des bis-bromo-méthylarylène cétones 4 *a*, 4 *b*, 4 *c*, 4 *d* sur la dimercapto-3.3′ benzidine 7. Les polymères obtenus 9 *a*, 9 *b*, 9 *c*, 9 *d* et leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.

Le spectre infrarouge des polymères précise que la structure hétérocyclique est toujours uniquement sous forme azométhine comme dans le cas des composés modèles.

La masse moléculaire moyenne a été déterminée par dosage des atomes de brome en bout de chaîne en admettant qu'il existe statistiquement un atome de brome par chaîne de polymère ([2]). La solubilité de ces polymères est relativement faible dans les solvants usuels à l'exception du polymère 9 *d* qui contient des ponts oxygène entre les cycles aromatiques. Ceci, d'ailleurs, rejoint ce qui a été constaté dans d'autres familles de polymères hétérocycliques [([3]), ([4])].

TABLEAU I.

Polymère.	Masse moléculaire.	Viscosité (*)	Solubilité (g/l). (1)	(2)	(3)	(4)
	11 450	–	9,4	–	–	–
	13 000	–	18,4	–	–	–
	25 000	–	0,45	–	–	–
	20 500	0,34	100	0,01	0,01	1

(*) En décilitres par gramme dans le métacrésol à 30°C.
(1) *p*-chlorophénol.
(2) HCO_2H.
(3) HMPT : Hexaméthylphosphoramide.
(4) NMP : N-méthylpyrrolidone.

La thermostabilité de ces polymères a été mesurée par un enregistrement thermogravimétrique avec une montée en température de la thermobalance de 1°/mn. En atmosphère d'argon on n'enregistre pratiquement pas de perte de poids avant 600°; à l'air, par contre, un début de décomposition apparaît vers 350° que l'on peut sans doute attribuer à l'oxydation du groupement méthylène en α de l'hétéroatome de soufre.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

(1) P. BOTTEX, B. SILLION, G. DE GAUDEMARIS et J. J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 186.
(2) J. E. MULVANEY et C. S. MARVEL, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 95.
(3) G. DE GAUDEMARIS, B. SILLION et J. PREVE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1793.
(4) G. DE GAUDEMARIS, B. SILLION et J. PREVE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 171.

(*Institut Français du Pétrole, Département de Recherches, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Équilibre d'extraction du cobalt à partir de nitrates alcalins fondus* [1]. Note de Mlle **Colette Gonnet**, MM. **Olivier Vittori** et **Maurice Porthault**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente [1], les auteurs ont étudié la distribution du cobalt entre l'eutectique fondu $LiNO_3$-KNO_3 à 160°, et des polyphényles, en utilisant la triphénylphosphine TPP et la triphénylphosphine oxyde TPPO comme agents extractants. Dans le présent travail, en conservant le même système, les auteurs ont suivi le comportement de la triphénylarsine TPA et l'oxyde de triphénylarsine TPAO. Ils ont constaté pour ce dernier agent une aptitude à l'extraction très importante comparable à celle de la TPPO tandis que la TPA a présenté de sérieuses difficultés.

Le partage du cobalt entre les deux phases est réalisé à 160°, le cobalt étant introduit sous forme de nitrate ou de chlorure. Les additions d'ions chlorures ont été faites avec du KCl. Les évolutions des taux de partage ont été suivies par dosages du cobalt à l'EDTA, contrôlés par spectrophotométrie d'absorption atomique avec un appareil « Techtron » AA 3. Des opérations de réextraction par l'eau effectuées sur les phases organiques ont confirmé les résultats obtenus.

L'étude des spectres des phases organiques ont d'autres part permis de constater la présence de deux complexes avec la TPAO $CoCl_2(TPAO)_2$ et $Co(NO_3)_2(TPAO)_2$ qui absorbent respectivement à 6 700-6 800 Å et 5 625 Å [2]. La similitude des spectres dans l'acétone ou dans les polyphényles à 160°C a confirmé l'existence de ces deux seuls complexes.

Nous avons en premier lieu étudié l'extraction du cobalt par la TPAO (*fig.* 1) en utilisant soit le nitrate soit le chlorure de cobalt. Avec le nitrate, nous avons observé un taux de partage proche du maximum théorique. L'étude des spectres des phases organiques a montré l'existence de $Co(NO_3)_2(TPAO)_2$ seul. Avec le chlorure, nous avons un taux de partage similaire, mais les spectres obtenus ont montré l'interférence des pics des deux complexes décrits plus haut. Les dosages du chlore ont confirmé l'existence simultanée de ces deux complexes avec une majorité importante de $Co(NO_3)$ $(TPAO)_2$.

En travaillant avec une concentration initiale en cobalt (chlorure ou nitrate) inférieure aux limites de solubilité des complexes dans les polyphényles, nous avons constaté que nous pouvions réaliser une extraction de 94 à 96 % avec la quantité stoechiométrique de TPAO.

Il restait à connaître l'influence de la concentration en ions chlorures dans les sels fondus. Nous avons fixé à 0,0977 mole/l la [Co] initiale et avons fait croître le rapport [Cl]/[Co].

La concentration en TPAO était constante pour chaque série d'essais. Nous avons trouvé que l'extraction du cobalt était peu affectée par l'augmentation du rapport [Cl]/[Co] (*fig.* 2) et que la [Cl] dans la phase organique augmentait d'abord puis se stabilisait (*fig.* 3). L'étude des spectres a permis

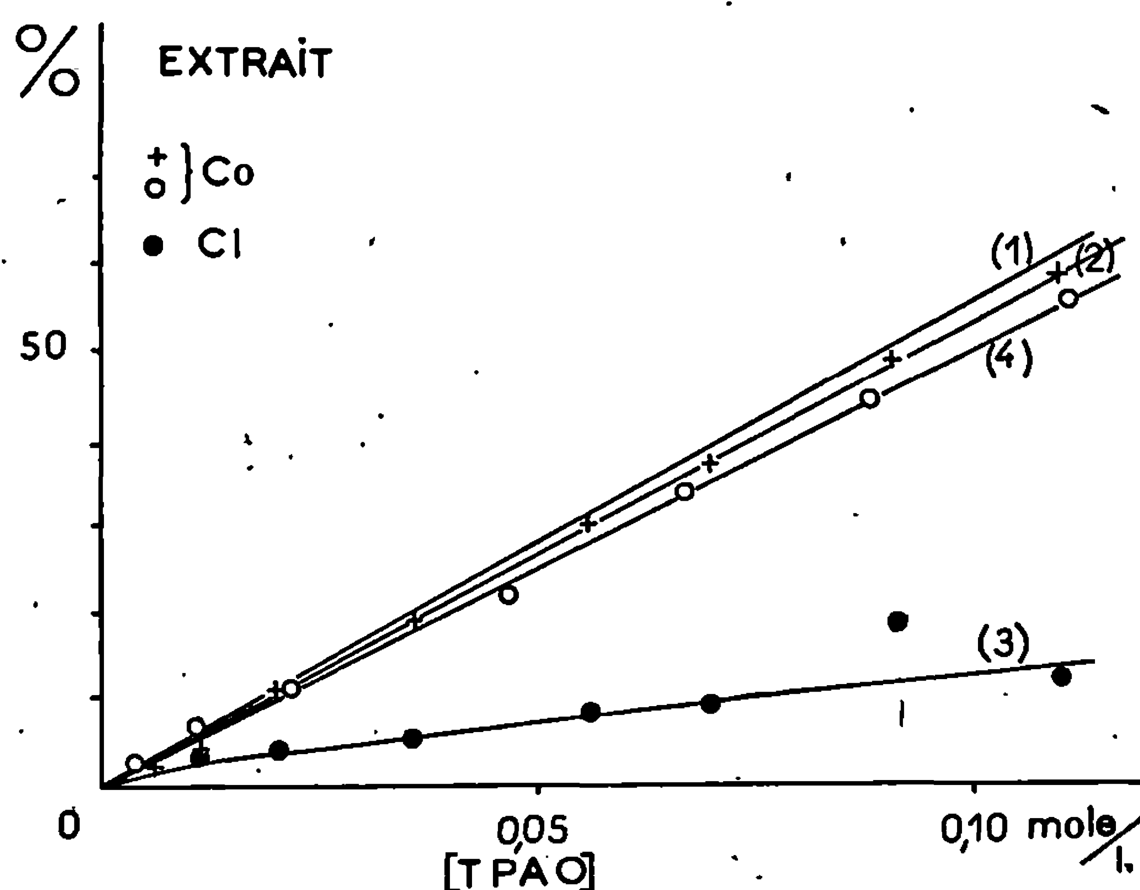


Fig. 1. — Étude du taux d'extraction du cobalt en fonction de la concentration en TPAO.
1 : droite d'extraction maximum théorique;
2 et 3 : extraction à partir de $CoCl_2 6H_2O$;
4 : à partir de $Co(NO_3)_2 6H_2O$.
[Co] initiale = 0,0977 mole/l.

de voir la compétition de $CoCl_2(TPAO)_2$ et $Co(NO_3)_2(TPAO)_2$ et de noter l'affaiblissement de la présence de ce dernier.

Nous avons alors examiné si une forte concentration en ions chlorures pouvait empêcher l'extraction totale par la TPAO. Nous avons diminué la teneur initiale en cobalt et placé le rapport $|Cl|/|Co|$ à 8. Dans ces conditions, 95 % du cobalt était cependant extrait.

Dosage sur phase minérale.		Dosage résultant de la réextraction.	
Co.	Cl.	Co.	Cl.
50,5	41,9	50,5	39
30,9	23,1	29,5	24,1
49,3	44,9	48,1	40,5
29,8	25,9	29,5	22,8

A partir des phases organiques, les réextractions que nous avons effectuées avaient pour but de confirmer les résultats analytiques obtenus sur les phases minérales dissoutes. Nous avons pu ainsi, quels que soient les essais, récupérer quantitativement le cobalt, les ions chlorures et nitrates dans une phase aqueuse où ils étaient aisément dosables. Nous donnons ci-dessus un aperçu des résultats, exprimés en milligrammes, pour Co et Cl au cours de différents essais.

Ces réextractions se révèlent très intéressantes car elles permettent d'envisager sur une seule opération une extraction à 95 % du cobalt

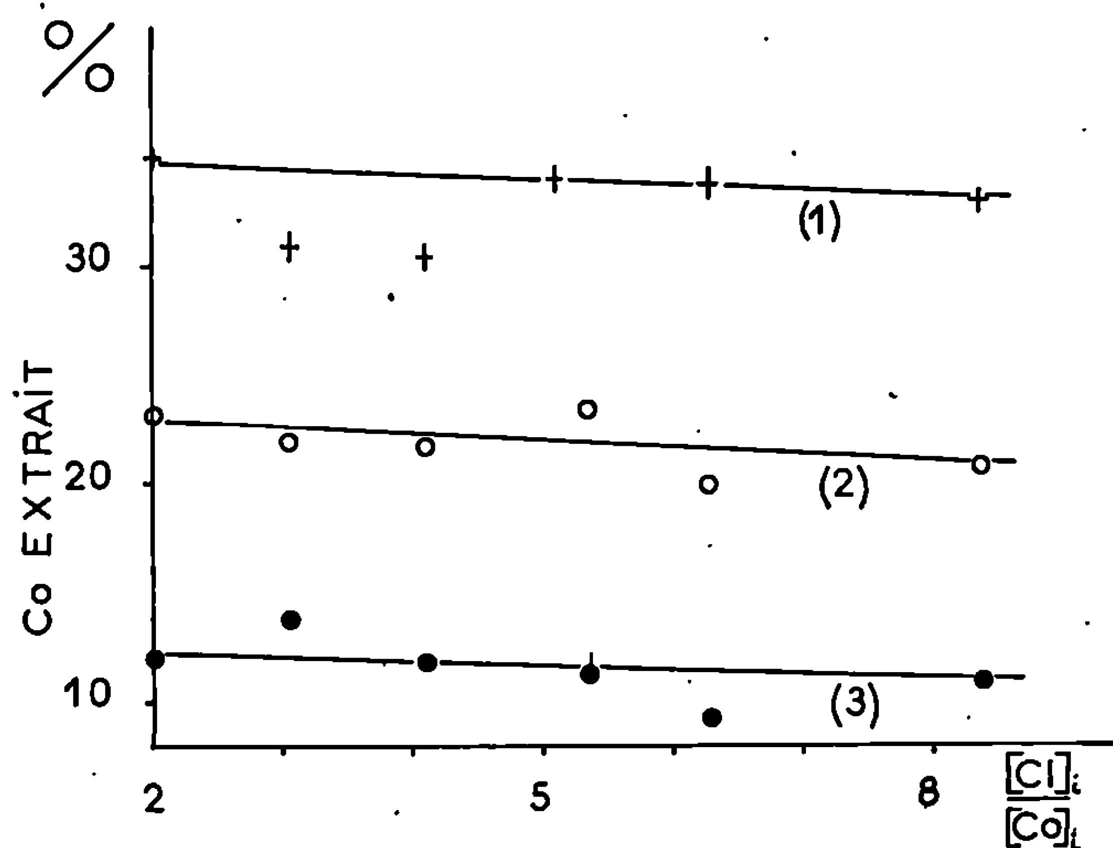


Fig. 2. — Taux de passage du cobalt
en fonction du rapport initial $[Cl]_i/[Co]_i$ avec $[Co]_i = 0{,}0977$ mole/l
pour trois valeurs différentes de la concentration en TPAO :
1 : 0,0666 mole/l; 2 : 0,0444 mole/l; 3 : 0,0222 mole/l.

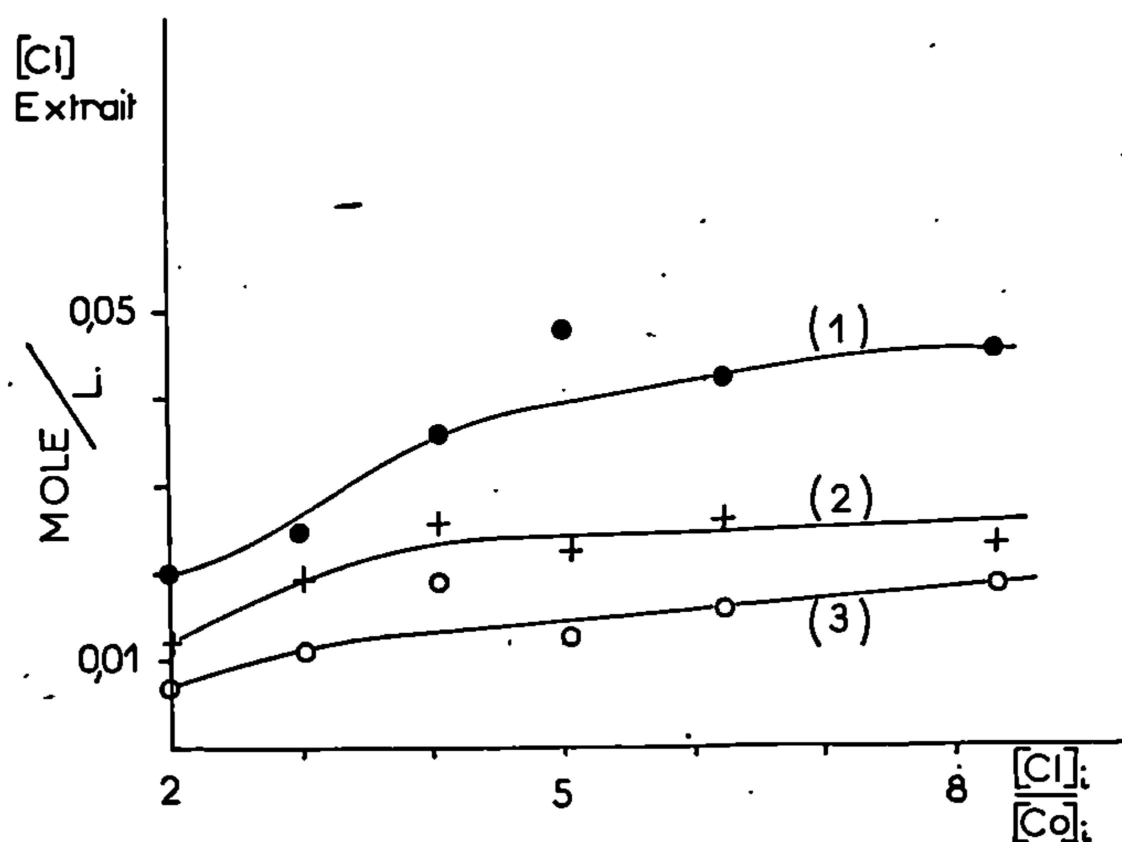


Fig. 3. — Taux de passage des ions chlorures
en fonction du rapport initial $[Cl]_i/[Co]_i$ avec $[Co]_i = 0{,}0977$ mole/l
pour trois valeurs de (TPAO).
1 : 0,0666 mole/l; 2 : 0,0444 mole/l; 3 : 0,0222 mole/l.

présent initialement dans une phase nitrates fondus, puis une récupération quantitative à partir de la phase organique.

Dans une autre série d'expériences, nous avons utilisé la TPA comme agent d'extraction par analogie avec la TPP. Nous n'avons pu réaliser de distribution sans addition d'acides organiques, comme avec la TPP [1], mais en présence de ceux-ci, la couleur de la phase organique passe rapidement du bleu au vert et il apparaît des vapeurs rousses dans le réacteur. La décomposition des nitrates semble s'effectuer à la surface de séparation

des deux phases, néanmoins elle s'accompagne d'une extraction non négligeable. Le spectre de la phase organique présente alors une bande très étalée de 7 000 à 5 000 Å puis une forte absorption en dessous de 4 300 Å. Nous n'avons pas interprété les résultats de ce système qui se montre moins intéressant que les précédents.

En conclusion, contrairement à la TPP, la TPA en solution dans des polyphényles ne donne pas de résultats assez satisfaisants pour l'extraction du cobalt à partir de l'eutectique fondu $LiNO_3$-KNO_3. En revanche, la TPAO permet en une seule opération d'extraire 95 % du cobalt initial dans les limites de solubilité des complexes $CoCl_2(TPAO)_2$ et $Co(NO_3)_2(TPAO)_2$ dans la phase organique.

Comme on pouvait l'envisager par comparaison des pouvoirs donneurs de la TPPO et de la TPAO, la TPAO se présente dans nos conditions comme un agent d'extraction encore meilleur que la TPPO. De plus, nous avons pu montrer qu'une simple réextraction permet de récupérer quantitativement de la phase organique le métal extrait de la phase nitrates fondus.

(1) O. Vittori et M. Porthault, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 383.
(2) D. M. L. Goodgame, M. Goodgame et F. A. Cotton, *Inorg. Chemistry*, 1, n° 2, 1962, p. 239.

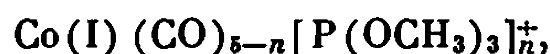
(*Centre de Chimie analytique, Laboratoire de Chimie analytique II, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de nouveaux complexes cationiques* $Co(I)(CO)_{5-n}L_n^+$ *issus du dicobalt octacarbonyle.* Note de

MM. **Serge Attali** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'action de la triméthoxyphosphine sur le dicobalt octacarbonyle, conduit par une réaction de dismutation au dérivé ionique $Co(CO)_2[P(OCH_3)_3]_3^+$, $Co(CO)_4^-$ et l'application des techniques connues de substitution de l'oxyde de carbone permet de passer du cation $Co(CO)_2[P(OCH_3)_3]_3^+$ aux cations $Co(CO)[P(OCH_3)_3]_4^+$ et $Co[P(OCH_3)_3]_5^+$. Le problème de structure de ces dérivés complexes est posé à partir des données des spectrographies infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

En dépit d'un développement considérable de nos connaissances sur les métaux carbonyle et leurs dérivés, les exemples dans ce domaine, de complexes cationiques sont restés peu nombreux. La présente Note concerne la synthèse et l'étude d'une série de complexes cationiques de formule :



$$Co(I)\,(CO)_{5-n}[P(OCH_3)_3]_n^+,$$

dans laquelle $n = 3$, 4 ou 5.

On peut d'abord remarquer que les seuls dérivés du type général $Co(CO)_{5-n}L_n^+$ cités dans la littérature ([1]) correspondent à $n = 2$ et $L = lR_3$ ($l = P$, As, Sb; $R =$ alkyl ou aryl) et s'obtiennent suivant la réaction de dismutation : $Co_2(CO)_8 + 2L \rightarrow Co(CO)_3L_2^+, Co(CO)_4^- + CO$, considérée, le plus souvent, comme valable quel que soit le coordinat. Une exception doit être cependant signalée, dans le cas du 1.2 bis-diphénylphosphino-éthane ([2]).

En ce qui concerne la triméthoxyphosphine, nous avons montré que la réaction de dismutation pouvait également être obtenue *à condition d'opérer à une température suffisamment basse, de l'ordre de* —18°C, le dicobalt octacarbonyle dissous dans du pentane étant introduit dans une solution de triméthoxyphosphine également dans le pentane. Dans ce milieu non polaire, un produit jaunâtre précipite qui peut être isolé par filtration et recristallisé dans le méthanol. L'analyse chimique permet d'attribuer aux cristaux obtenus la formule :



(I) $Co_2(CO)_6[P(OCH_3)_3]_3$

(calculé %, C 27,35; H 4,10; P 14,13; trouvé %, C 27,15; H 4,10; P 14,30).

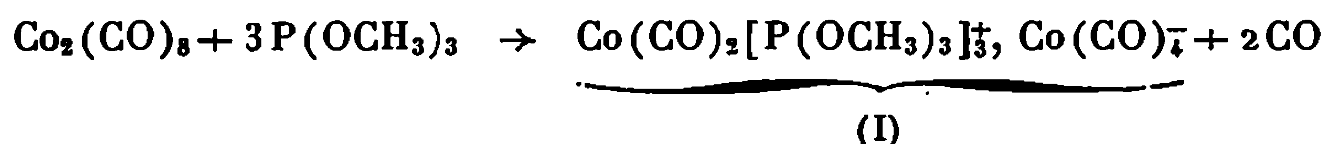
Par action du tétraphénylborate de sodium, on peut isoler suivant une technique déduite de celle de Hieber et Freyer ([1]), le cation sous la forme du sel



(II) $Co(CO)_2[P(OCH_3)_3]_3^+, B(C_6H_5)_4^-$

(calculé %, C 52,17; H 5,84; P 11,55; trouvé %, C 51,92; H 5,79; P 11,48).

Dans le cas étudié, la réaction de dismutation doit donc être formulée



$$Co_2(CO)_8 + 3P(OCH_3)_3 \rightarrow \underbrace{Co(CO)_2[P(OCH_3)_3]_3^+, Co(CO)_4^-}_{(I)} + 2CO$$

Compte tenu de la structure ionique proposée, on peut s'attendre à ce que les réactions du composé (I) soient relativement complexes. Cette opinion se fonde notamment sur l'observation faite par divers auteurs de la transformation du dérivé $Co(CO)_3L_2^+$, $Co(CO)_4^-$ en dérivé dinucléaire $Co(CO)_3L_2$ ([1]), transformation qui peut être considérée comme résultant de la réaction du cation sur l'anion. De fait, en solution dans le benzène, le dérivé (I) conduit à des mélanges complexes et pour reconnaître les réactions du seul cation notamment vis-à-vis de la triméthoxyphosphine, nous avons utilisé le dérivé (II).

Ainsi, *en portant à l'ébullition* une solution de (II) dans la triméthoxyphosphine pendant 10 h, on obtient après évaporation sous vide de l'excès de triméthoxyphosphine et recristallisation dans l'acétone, le composé tétrasubstitué jaune pâle :



(III) $Co(CO)[P(OCH_3)_3]_4^+, B(C_6H_5)_4^-$

(calculé %, C 49,28; H 6,21; P 13,76; trouvé %, C 50,52; H 6,38; P 13,45).

Enfin, on peut atteindre la substitution totale de l'oxyde de carbone *en soumettant à l'irradiation ultraviolette* d'une lampe à vapeur de mercure, le composé (II) en solution dans la triméthoxyphosphine et le pentane pendant 8 h; le composé $Co[P(OCH_3)_3]_5^+$, $B(C_6H_5)_4^-$ précipite en paillettes jaunes qu'on recristallise dans l'acétone (calculé %, C 46,94; H 6,52; P 15,54; trouvé %, C 46,93; H 6,68; P 15,44).

Le cation du composé (II) serait donc identique à celui obtenu par Coskran, Huttemann et Verkade ([3]) à partir de Co(II).

Les composés (I), (II), (III) et (IV) ont été examinés en spectrographies d'absorption infrarouge et de résonance magnétique nucléaire du noyau ^1H.

TABLEAU I.

Fréquences d'extension CO, *mesurées dans la vaseline pour les dérivés* (I), (II) *et* (III) (sur P. E. 225).

(I).		(II).		(III).
2043 F 1987 TF	$Co(CO)_2[P(OCH_3)_3]_3^+$	2037 F 1973 TF	$Co(CO)_2[P(OCH_3)_3]_3^+$	1940 F
1880 TF	$Co(CO)_4^-$			

On peut noter d'abord, *du point de vue analytique*, que pour les composés (II), (III) et (IV) la comparaison des intensités intégrées des signaux de résonance relatifs, d'une part aux protons méthoxyliques et, d'autre part, aux protons phényliques de l'anion, permet de confirmer aisément les formules des cations.

Du point de vue de l'interprétation des spectres protoniques, on remarquera que ceux-ci (*fig.* 1, 2 et 3) sont du second ordre comme cela s'observe généralement dans les complexes métalliques contenant plus d'un coordinat triméthoxyphosphine (4). Les problèmes de la mesure précise des dépla-



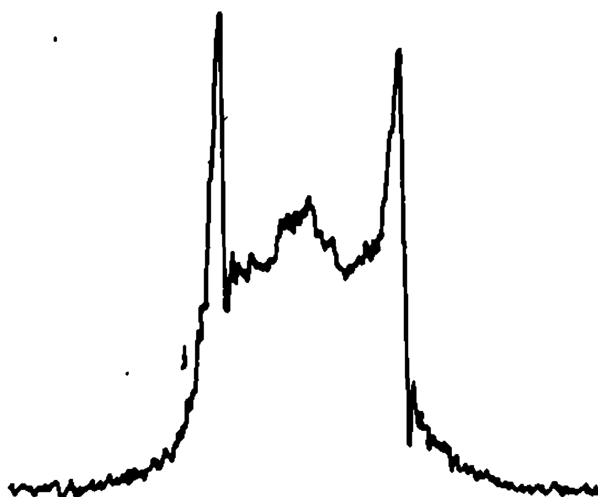


Fig. 1.



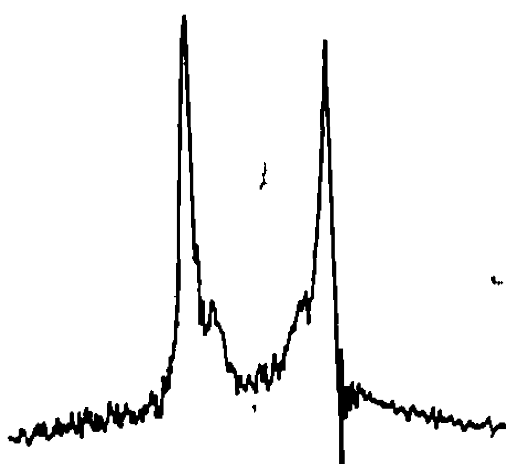


Fig. 2.



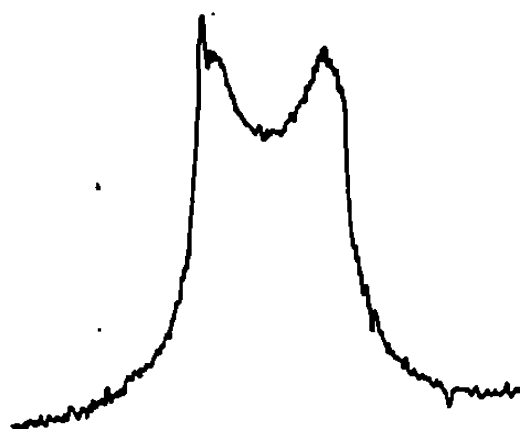


Fig. 3.

Fig. 1, 2 et 3. — Spectres protoniques des cations des dérivés (II), (III) et (IV).

cements chimiques et du calcul des constantes de couplage n'ont pas été encore abordés.

Enfin, *du point de vue structural,* en préliminaire à une étude plus complète, on peut faire les remarques suivantes :

— concernant le cation trisubstitué $Co(CO)_2[P(OCH_3)_3]_3^+$ des composés (I) et (II), la présence de deux bandes d'absorption infrarouge et l'existence d'un signal unique de résonance protonique relatif aux coordinats phosphorés, sont en apparente contradiction, si l'on se réfère aux

diverses structures, bipyramidales triangulaire ou pyramidale à base carrée, qui peuvent être envisagées;

— concernant le cation tétrasubstitué $Co(CO)[P(OCH_3)_3]_4^+$, la simplicité du spectre protonique semble écarter les structures bipyramidales triangulaires dans lesquelles les quatre coordinats triméthoxyphosphine ne seraient pas équivalents.

D'une façon générale, nous pensons que ces deux observations peuvent s'expliquer par l'existence d'un phénomène d'interconversion du type de celui proposé dans le cas des dérivés $Fe(CO)_2[P(OCH_3)_3]_3^+$ (5).

(1) W. Hieber et W. Freyer, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1230; O. Vohler, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1235; W. Hieber et W. Freyer, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 462; J. A. Mc Cleverty, A. Davison et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (*London*), 1965, p. 3890.

(2) A. Sacco, *Gaz-Chim. Ital.*, 93, 1963, p. 698.

(3) K. J. Coskran, T. J. Huttemann et J. G. Verkade, *Advances in Chemistry Series*, 38, 1966, p. 590.

(4) M. Lenzi et R. Poilblanc, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 674; R. Mathieu et R. Poilblanc, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 388.

(5) R. Mathieu, *Thèse 3e cycle*, Toulouse, mai 1968.

(*Département de Chimie inorganique de la Faculté des Sciences de Toulouse, 38, rue des Trente-six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la dismutation des dihydro-3.4 naphtalènes disubstitués.* Note de MM. **Hervé Tournier**, **Rémi Longeray** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La dismutation en milieu acide de dihydro-3.4 naphtalènes disubstitués s'effectue suivant une cinétique du deuxième ordre, ce qui confirme l'intervention d'ions hydrures dans la réaction. Les tétralines obtenues présentent une configuration majoritaire *cis*. Les dihydro-3.4 naphtalènes disubstitués traités par le nickel Raney subissent deux réactions parallèles d'hydrogénation et de déshydrogénation, dans ce cas les tétralines obtenues sont de configuration *cis*.

Nous avons signalé précédemment (1) que la cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2 conduit à des mélanges de dialines, de tétralines et de naphtalènes; l'influence des substituants sur la dismutation des dialines obtenues a été examinée (2). Cette dernière étude a été reprise pour préciser les aspects cinétiques et stéréochimiques de la réaction de dismutation.

La dismutation de la dialine (I) conduit à un mélange de tétralines (II) et de naphtalène (III). La cinétique de cette réaction effectuée en milieu acide (acide sulfurique concentré à 0° ou acide bromhydrique en solution hydroacétique à reflux) est du deuxième ordre. Ce résultat est en accord avec un mécanisme faisant intervenir un transfert d'ion hydrure (2).

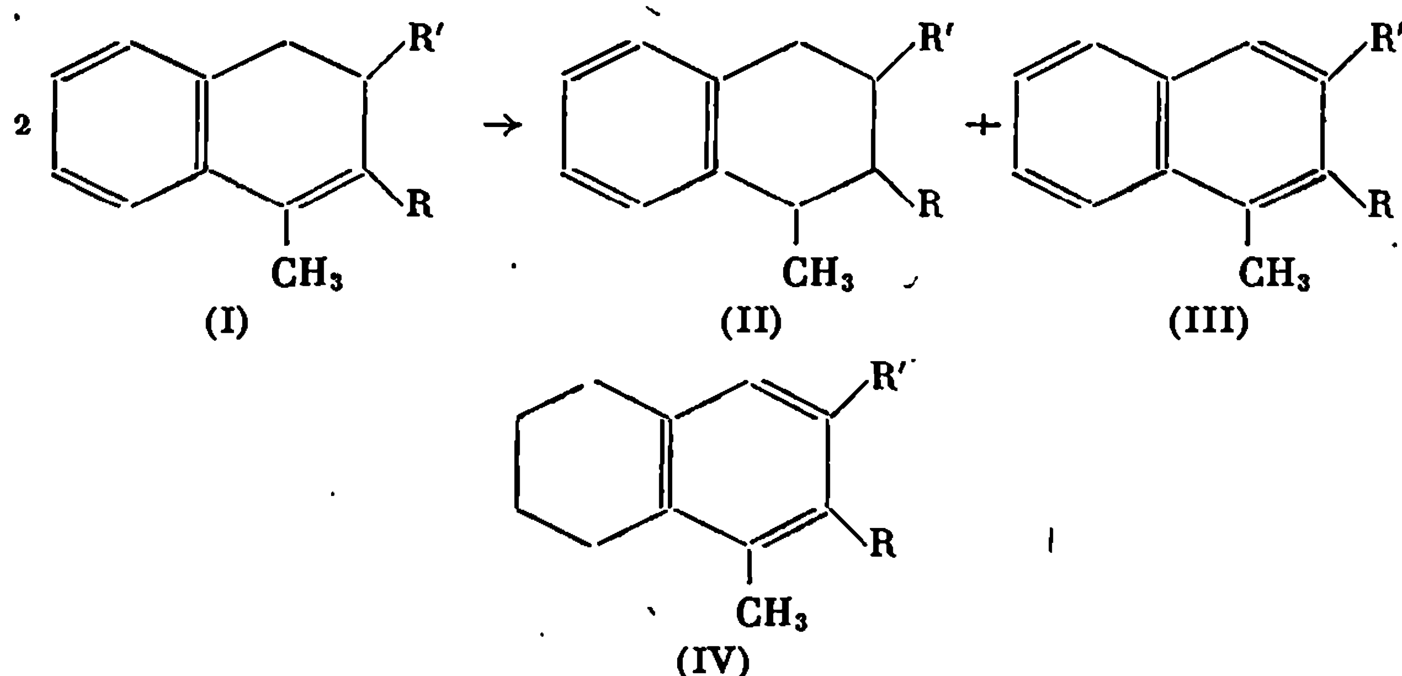
Les tétralines disubstituées obtenues (II) pouvant présenter des configurations différentes, nous avons préparé des stéréoisomères purs en synthétisant les tétralines *cis* par hydrogénation catalytique des dialines, les tétralines *trans* sont isolées d'un mélange d'isomères *cis* et *trans* obtenu en réduisant les dialines (I) par le sodium et l'alcool amylique.

La formation de tétralines du type (IV) lors de l'hydrogénation catalytique de certaines dialines (I), nous a conduit à examiner l'action du nickel Raney sur les dialines sous atmosphère d'azote. Dans ces conditions, on observe une réaction dont le bilan rappelle une dismutation, bien que le rapport naphtalène sur tétralines varie avec la nature du solvant et la quantité de nickel utilisée. Les mesures effectuées dans l'éthanol à 25° indiquent une cinétique du premier ordre incompatible avec une réaction de dismutation. La superposition de deux réactions parallèles d'hydrogénation et de déshydrogénation des dialines (I) peut seule expliquer ces résultats.

Compte tenu de cette action du nickel Raney, l'hydrogénation catalytique des dialines (I) conduit aux tétralines (IV) par l'intermédiaire du naphtalène (III), l'hydrogénation se faisant sur le cycle non substitué.

Dans la série des tétralines (II), les isomères *cis* et *trans* ont été isolés par C. P. V. La détermination de la configuration a été faite par compa-

raison avec les échantillons témoins préparés précédemment. Les attributions de configuration et de conformation ont été précisées par résonance magnétique nucléaire.



(*a*) R = CH_3, R' = H; (*b*) R = C_6H_5, R' = H; (*c*) R = H, R' = CH_3.

Les résultats des traitements des dihydronaphtalènes (I) sont rassemblés dans le tableau suivant, ils indiquent une prédominance de l'isomère *cis* pour les tétralines obtenus par dismutation :

TABLEAU.

Milieu réactionnel.	(*).	I %. (**).	II %. *Cis.*	II %. *Trans.*	$\frac{Cis}{Cis+Trans}$ %.	III %.	IV %.
Dismutation (H_2SO_4)	*a*	0	27	26	51	47	–
	b	21	25,5	13	66,5	40,5	–
	c	0	43,5	11,5	79	45	–
Dismutation (HBr/Ac OH)	*a*	11,5	24	18,5	57	46	–
	b	100	–	–	–	–	–
	c	2	40	8	83	50	–
Action du nickel Raney sous azote (éthanol)	*a*	0	55	0	100	45	–
	b	0	48,5	0	100	51,5	–
	c	6,5	49,5	4	92	40	–
Hydrogénation nickel Raney	*a*	0	70	0	100	0	30
	b	0	77	0	100	0	23
	c	0	82,5	9,5	90	8	–

(*) Nature des substituants.
(**) Dialine non transformée.

Nous poursuivons cette étude pour déterminer l'influence de la nature et de la position des substituants sur la stéréochimie de la dismutation.

(1) J.-P. Quillet et J. Dreux, *Bull. Soc. ehim. Fr.*, 1966, p. 645.
(2) J.-P. Quillet, A. Duperrier et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 255.

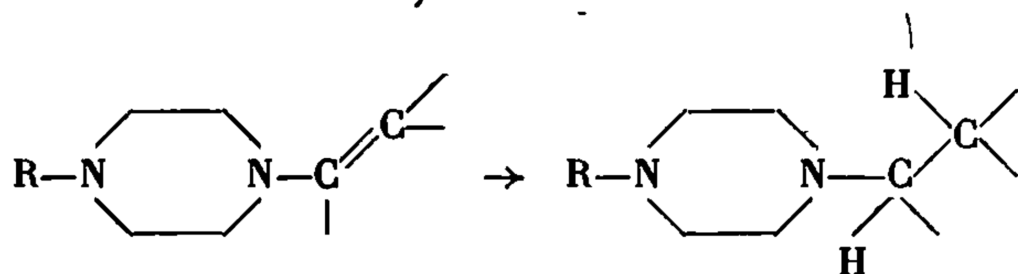
(*École Supérieure de Chimie industrielle, Laboratoire de Synthèse organique, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Énamines de la N-méthyl et de la N-phénylpipérazines. Synthèse de pipérazines N, N'-disubstituées dissymétriques et de pipérazines N-monosubstituées.* Note de MM. **Honoré Mazarguil** et **Armand Lattes**, transmise par M. Georges Champetier.

L'hydrogénation catalytique des énamines de la N-méthyl et N-phénylpipérazines permet d'obtenir, avec d'excellents rendements, les pipérazines N, N'-disubstituées dissymétriques. L'élimination basique du groupement phényle, après para nitrosation, conduit ensuite aux pipérazines N-monosubstituées.

Dans un Mémoire récent, nous avons présenté les préparations et l'étude des propriétés physicochimiques d'énamines de la N-méthyl et de la N-phénylpipérazines (1). Ces composés nous ont permis de préparer, en particulier des dérivés non symétriques de la pipérazine, di ou monosubstitués.

A. Pipérazines disubstituées dissymétriques. — L'action d'un certain nombre de cyclanones et de l'isobutyraldéhyde sur la fonction amine secondaire de pipérazines N-méthyl ou N-phényl substituées, conduit aisément aux énamines correspondantes. Nous avons réalisé l'hydrogénation de ces énamines, dans le but d'obtenir les dérivés saturés :



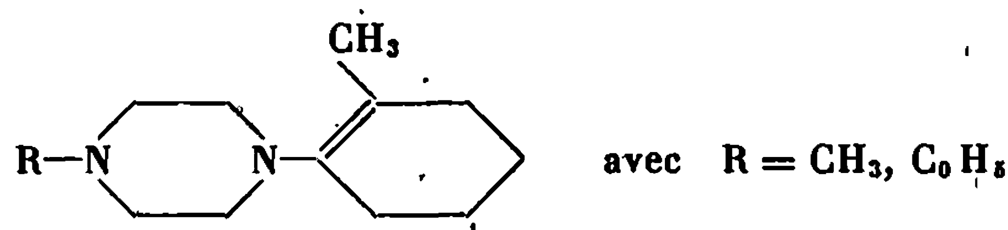
De manière générale, les énamines peuvent être hydrogénées soit directement, soit à partir de leurs sels :

— L'hydrogénation directe peut se faire soit par catalyse : PtO_2 [(2), (3)], soit par voie chimique. Dans ce dernier cas, l'acide formique à 98 % réduit facilement ces composés [(4), (5), (6)] ainsi d'ailleurs que le borohydrure de sodium (7) et le dichlorohydrure d'aluminium (8).

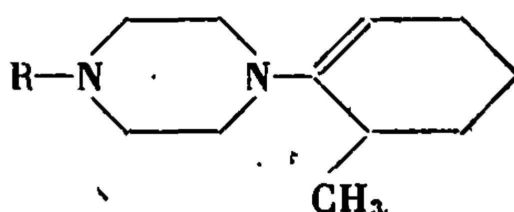
— Les sels d'immonium sont surtout réduits par $LiAlH_4$ [(9), (10)] aussi par l'hexaméthylénimine [(5), (11)].

Parmi ces différents procédés, nous avons choisi l'hydrogénation directe par voie catalytique. A cet effet, nous avons opéré dans du cyclohexane anhydre, en présence de Pd/C à 5 %. Toutes les énamines provenant de cyclanones non substituées étudiées ont été totalement réduites à la pression atmosphérique, les cycles à cinq et six chaînons étant plus facilement réduits que ceux à sept et huit carbones.

Il est à remarquer que les énamines de cyclanones substituées, telles que la substitution se trouve sur la double liaison, présentent une grande résistance à l'hydrogénation. Cette influence de la structure se retrouve déjà dans les énamines de l'isobutyraldéhyde qui ne sont hydrogénées que sous pression (10 à 20 kg). Les composés :



n'ont pu être hydrogénés, même sous pression, les isomères :



étant réduits sur Pd/C à la pression atmosphérique.

Le tableau I rassemble les constantes physicochimiques des nouvelles pipérazines N, N'-bisubstituées ainsi préparées.

TABLEAU I.

R'—N N—R.

R'.	R = CH_3. (A) É (°C/mm Hg).	n_D^{25}.	R = C_6H_5. (B) F_{inst} (°C).	n_D^{25}.
I.	98–99/12	1,4810	97,5–98 (**)	–
II.	76–77/1,8	1,4860	109,5–110 (**)	–
III.	127–128/10	1,4910	58–59 (***)	–
IV.	142–143/10	1,5146	45–46 (***)	–
V.	71–72/18	1,4450	123–125/2	1,5340 (*)
VI.	71–72/1	1,4968	83–84 (**)	–

I, cyclopentyl; II, cyclohexyl; III, cycloheptyl; IV, cyclooctyl; V, isobutyl; VI, norbornyl.

(*) Ce composé cristallise après distillation.

(**) Recristallisé dans l'éther éthylique anhydre.

(***) Recristallisé dans l'hexane.

B. PIPÉRAZINES N-MONOSUBSTITUÉES. — Les pipérazines disubstituées (B), comportant un groupement N-phényl, nous ont permis, par para nitrosation puis élimination basique, d'obtenir les pipérazines N-monosubstituées correspondantes.

Parmi les nombreuses méthodes connues [([12]) à ([14])] nous avons utilisé celle mise au point par Prelog et coll. ([15]) que nous avons modifiée afin de l'adapter à notre problème. Nous rapportons dans la partie expérimentale, un exemple de para-nitrosation et d'élimination.

Le tableau II rassemble les constantes des produits ainsi préparés.

TABLEAU II.

R'—N N—H. (cycle pipérazine)

R'.	Diamine. É (°C/mm Hg).	Diamine. Rdt % (*).	Dipicrate (**). F (°C) (***).	R'.	Diamine. É (°C/mm Hg).	Diamine. Rdt % (*).	Dipicrate (**). F (°C) (***).
I.......	103-105/11	55	248-250	IV......	111-113/2	58	253
II......	85/2,5	67	250	V.......	60-61/10,5	40	251
III......	102/2,5	29	249	VI......	87- 88/2	70	250

(*) Les rendements sont calculés d'après le poids de produit pur obtenu à la distillation.

(**) Les pipérazines préparées étant très basiques et se carbonatant rapidement nous avons procédé à l'analyse des dipicrates plus stables.

(***) La décomposition est instantanée à cette température.

Les résultats des microanalyses des produits présentés dans les tableaux I et II sont conformes aux formules proposées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Nitrosation et élimination du groupement phényle de la pipérazine 11 (B).

On dissout 0,039 moles de N-phényl N'-cyclohexylpipérazine (II B) dans 25 ml d'eau puis on ajoute lentement et en refroidissant 25 g d'acide chlorhydrique concentré. La nitrosation est réalisée en ajoutant 10,5 g de nitrite de sodium tout en maintenant la température au-dessous de 2°C. Après abandon 2 ou 3 h à 0°C on neutralise par addition de 180 cm^3 de Na_2CO_3 (N). Une fois réchauffée à température ambiante, la solution est saturée par un courant de SO_2 gazeux puis chauffée à 80°C pendant 1 h : elle est alors parfaitement transparente.

L'élimination du groupement aromatique est effectuée sur la solution concentrée à laquelle on ajoute 85 cm^3 de potasse à 50 %.

Après chauffage à 70°C environ pendant 30 mn (chauffage au cours duquel on observe un léger dégagement d'ammoniac), on extrait à l'éther éthylique. La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium anhydre puis évaporée. La N-cyclohexylpipérazine est obtenue pratiquement pure par distillation.

(1) H. MAZARGUIL et A. LATTES, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(2) C. MANNICH et H. DAVIDSEN, *Chem. Ber.*, 69 B, 1936, p. 2106.

(3) C. MANNICH, K. HANDKE et K. ROTH, *Chem. Ber.*, 69 B, 1936, p. 3267.

(4) P. L. DEBENNEVILLE et J. H. MACARTNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3073.

(5) M. A. VOLDINA, V. G. MISHINA, A. P. TERENT'EV et G. V. KIRYUSHKINA, *Zh Gbsheh. Kim.*, 32, 1962, p. 1922.

(6) A. G. COOK, C. MEYER, K. E. UNGRODT et R. H. MUELLER, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 14-20.

(7) W. S. JOHNSON, V. J. BAUER et R. W. FRANK, *Tetrahedron Lett.*, n° 2, 1961, p. 72.

(8) J. SANSOULET et Z. WELVART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 77.
(9) N. J. LÉONARD, A. S. HAY, R. W. FULMER et V. W. GASH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1965, p. 439.
(10) N. J. LEONARD et F. L. HAUCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5279.
(11) E. L. PATMORE et H. CHAFETZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 32, 1967, p. 1254-1255.
(12) D. S. PRATT, C. O. YOUNG, *J. Amer. Chem.*, 40, 1918, p. 1428-1431.
(13) E. SOL MORERA, *Quin e ind.*, 71, 1929, p. 303-304.
(14) FRIEDLANDER, III, 957, *D. R. P.*, 74, p. 628.
(15) V. PRELOG, V. STEPAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 7, 1935, p. 93-103.
(16) KUCHI FUJU et HIROYASU WATANABE, *Japan.*, 8878, 17 octobre 1956.

(*Institut National des Sciences appliquées*
et *Laboratoire de Pétroléochimie, Nouvelle Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

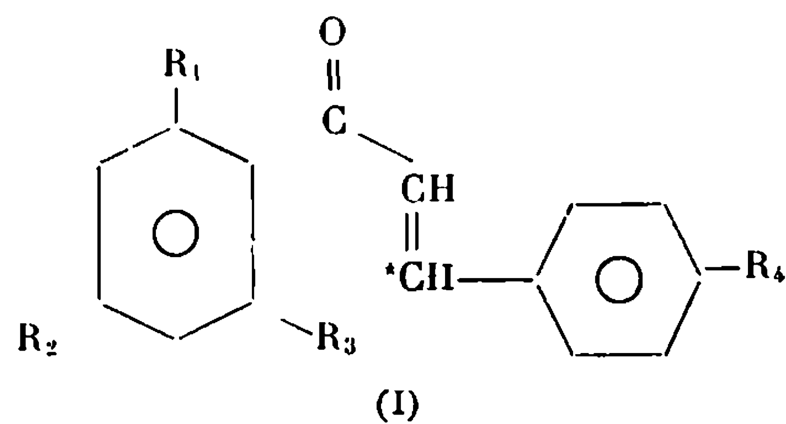
CHIMIE ORGANIQUE. — *Migration du groupement aroyle dans la synthèse de l'hydroxy-7 méthoxy-4' isoflavone (formononétine) à partir de l'époxyde de dibenzyloxy-2'.4' méthoxy-4 chalcone.* Note de MM. **Jean Chopin**, **Guiseppe Piccardi** et **Albert Ville**, présentée par M. Georges Champetier.

La dégradation alcaline de la formononétine-^{14}C obtenue à partir de l'époxyde de dibenzyloxy-2'.4' méthoxy-4 chalcone-β-^{14}C conduit à une désoxybenzoïne-^{14}C de même activité spécifique et à du formiate pratiquement inactif. La transposition de l'époxyde s'effectue donc exclusivement par migration du groupement aroyle d'α en β.

Dans le cadre de leurs recherches sur la biosynthèse des isoflavones à partir des chalcones (ou des flavanones isomères), Patschke, Barz et Grisebach [1] ont montré que le squelette carboné de la trihydroxy-5.7.4' flavanone-^{14}C-2.6.8.10 (III) était intégralement incorporé par le Pois chiche (*Cicer arietinum* L.) dans la dihydroxy-5.7 méthoxy-4' isoflavone (biochanine-A) (VI *a*) avec migration du groupement aryle de 2 en 3. Cette migration avait déjà été mise en évidence par Grisebach et Brandner [2] au cours de l'incorporation par le Pois chiche du glucoside-4' de la trihydroxy-2'.4.4' chalcone-^{14}C-β (I *a*) dans l'hydroxy-7 méthoxy-4' isoflavone (formononétine) (VI *b*). La radioactivité de cette dernière se retrouvait en effet intégralement dans le formiate produit par dégradation alcaline à partir du carbone 2 de l'isoflavone.

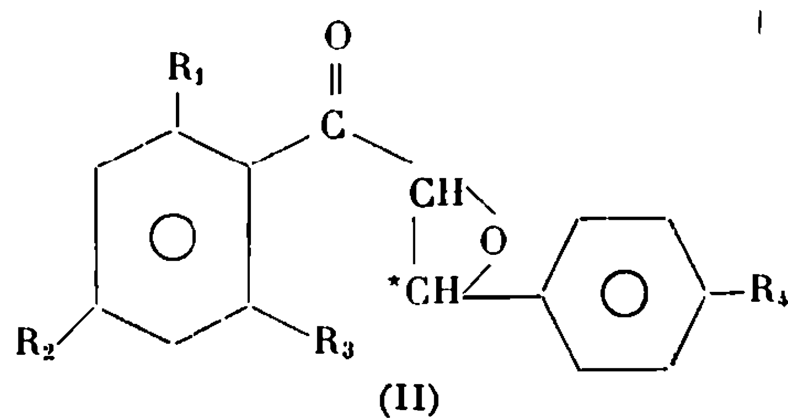
Or Grover, Jain et Seshadri [3] ont pu réaliser la synthèse de la formononétine à partir de l'hydroxy-2' méthoxy-4 benzyloxy-4' chalcone (I *b*) par benzylation en 2' (I *c*), époxydation et traitement de l'époxyde (II *a*) par BF_3-éther, puis par HCl-CH_3COOH. Un peu plus tard, Bhrara, Jain et Seshadri [4] mirent en évidence la présence de formononétine dans les produits de la réaction de l'époxyde avec BF_3-éther seulement. Ces auteurs considérant ces transformations comme une voie possible de biogenèse des isoflavones, nous avons entrepris de déterminer par marquage au ^{14}C la nature du groupement migrateur.

Dans ce but, nous avons synthétisé la *dibenzyloxy-2'.4' méthoxy-4 chalcone*-^{14}C-β (I *c*) par condensation alcaline de la dibenzyloxy-2.4 acétophénone avec la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde anisique-^{14}C-7 [5] (activité spécifique : 0,25 mCi/mmole) [6]; Rdt 48 % de produit homogène et radiochimiquement pur en chromatographie sur couche mince de gel de silice. Cette chalcone radioactive est additionnée de sept fois son poids de chalcone inerte et traitée par l'eau oxygénée alcaline suivant [3]. On obtient avec un rendement de 80 % *l'époxyde*-^{14}C-β (II *a*) radiochromatographiquement pur



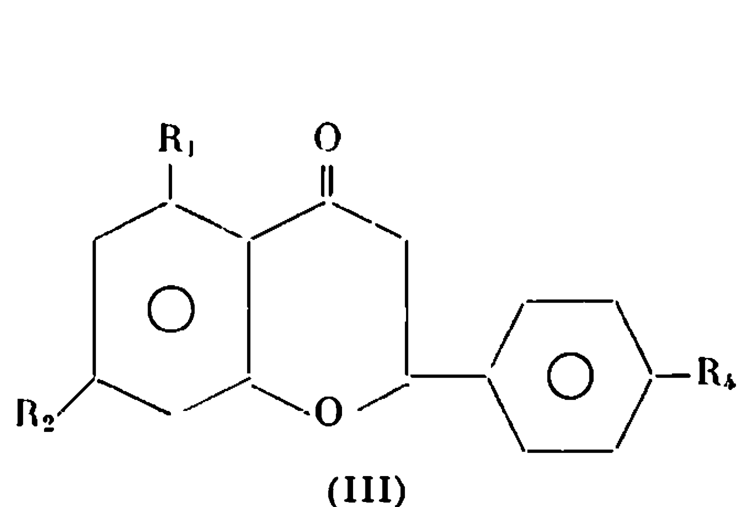
(I)

a. $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = R_4 = OH$;
b. $R_1 = H$, $R_2 = OC_7H_7$, $R_3 = OH$, $R_4 = OCH_3$;
c. $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = OC_7H_7$, $R_4 = OCH_3$.



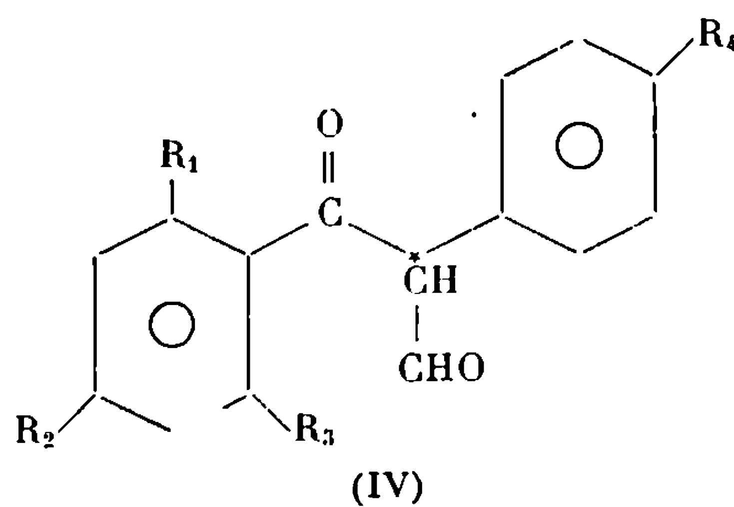
(II)

a. $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = OC_7H_7$, $R_4 = OCH_3$;
b. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$;
c. $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = OCH_3$;
d. $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = R_4 = OCH_3$;
e. $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = R_4 = OCH_3$.

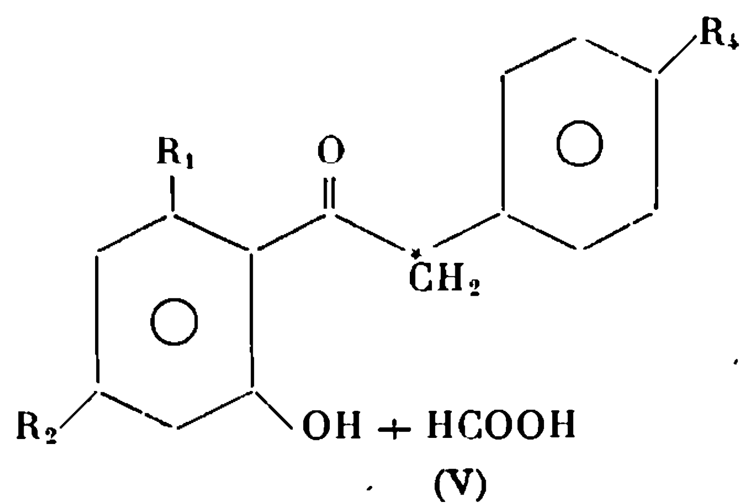


(III)

$R_1 = R_2 = R_4 = OH$.



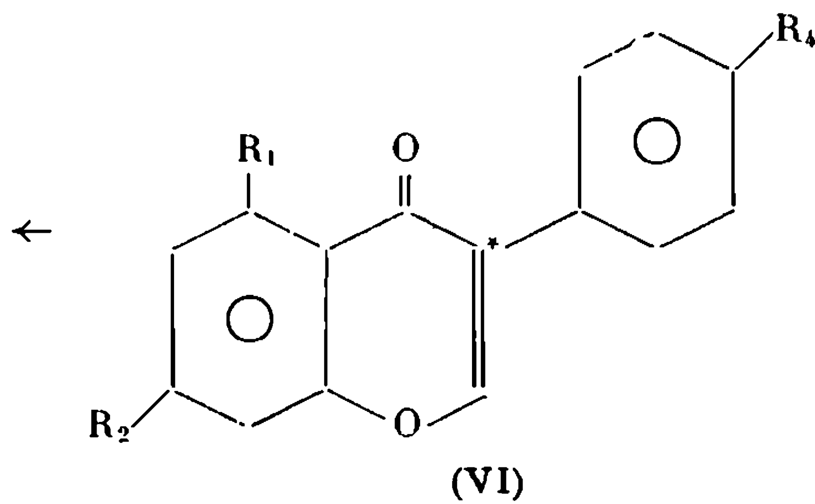
(IV)



(V)

$R_1 = H$, $R_2 = OH$, $R_4 = OCH_3$.

←



(VI)

a. $R_1 = R_2 = OH$, $R_4 = OCH_3$;
b. $R_1 = H$, $R_2 = OH$; $R_4 = OCH_3$.

La transposition de cet époxyde par BF_3-éther dans le benzène et le traitement du produit brut par HCl-CH_3COOH suivant ([3]) conduisent à un rendement de 31 % en formononétine-^{14}C (VI *b*) après deux recristallisations dans l'alcool. Ce produit, présentant en chromatographie sur couche mince de gel de silice plusieurs impuretés radioactives, a été purifié par chromatographie préparative dans le mélange cyclohexane-acétate d'éthyle (1 : 1).

La formononétine obtenue a été dosée par spectroscopie ultraviolette et sa radioactivité déterminée par la méthode de plaquage direct en couche infiniment mince à l'aide d'un compteur Geiger à fenêtre TGC 2. Activité spécifique trouvée : 292 000 (± 12 400) c. p. m./mM.

Cette formononétine radioactive a été soumise à la dégradation alcaline suivant ([7]). Après acidification par H_2SO_4, l'acide formique est entraîné à la vapeur et neutralisé par NaOH, N/100. L'activité spécifique du formiate, déterminée sur l'extrait sec par la méthode précédente, est de 1500 (± 680) c. p. m./mM.

La fraction non entraînable à la vapeur est extraite à l'acétate d'éthyle et la désoxybenzoïne (V) brute obtenue est soumise à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice dans le mélange cyclohexane-acétate d'éthyle (3 : 2). La désoxybenzoïne purifiée est dosée par spectroscopie ultraviolette et sa radioactivité déterminée comme précédemment. Activité spécifique trouvée : 309 260 (± 11 200) c. p. m./mM. On retrouve donc pratiquement toute la radioactivité de la formononétine dans la désoxybenzoïne, ce qui montre que la transposition de l'époxyde s'effectue par migration du groupement α-aroyle et non du groupement β-aryle.

La même migration avait déjà été observée dans la transposition par BF_3 de l'époxychalcone-^{14}C-α (II *b*) par House ([8]) et des époxydes-^{14}C-β des méthoxy-4′ (II *c*) diméthoxy-4.4′ (II *d*) et triméthoxy-2′.4.4′ (II *e*) chalcones par Grisebach et Barz ([9]), mais la réaction conduisait seulement aux α-formyl-désoxybenzoïnes (IV) et non aux isoflavones.

Ces résultats avaient cependant amené Grisebach à considérer comme peu probable l'intervention des époxychalcones dans la biogenèse des isoflavones.

En conclusion, nous avons pu montrer que la transformation *in vitro* d'une chalcone en isoflavone par l'intermédiaire de la transposition acide de l'époxychalcone s'accompagne d'une migration du groupement aroyle. Cette réaction ne peut donc constituer une voie biogénétique possible puisque la transformation *in vivo* des chalcones en isoflavones s'accompagne d'une migration du groupement aryle.

(1) *Z. Naturf.*, 19 *b*, 1964, p. 1110.
(2) *Ibid.*, 16 *b*, 1961, p. 2.
(3) *Indian J. Chem.*, 1, 1963, p. 517.

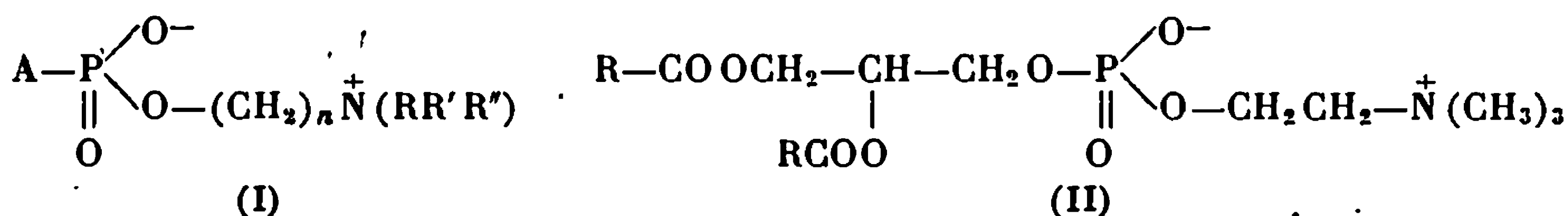
(4) *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 963.
(5) A. Ville, P. Comte, G. Zwingelstein et J. Favre-Bonvin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1352.
(6) Mise à notre disposition par le Professeur Pacheco.
(7) H. Grisebach, *Z. Naturf.*, 14 *b*, 1959, p. 802.
(8) *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2298.
(9) *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 1688.

(*Laboratoires de Chimie biologique de la Faculté des Sciences et de l'I. N. S. A. de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation de sels internes d'acides orthophosphorique et phosphonique.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier, Nguyen Thanh Thuong,** Mlles **Dominique Le Maitre** et **Michèle Perat,** présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation des sels internes des acides phosphorique et phosphonique, par action d'une amine tertiaire (la triméthylamine) sur un dérivé trisubstitué de l'acide phosphorique ou disubstitué de l'acide alcoyl ou arylphosphonique porteurs de deux substituants particuliers, l'un étant un groupement « méthyle », l'autre un groupement « ω-bromopolyméthylénique ».

La préparation des dérivés phosphorylés de formule générale (I) présente un intérêt particulier en raison de l'importance biologique de certains composés de cette forme tels les lécithines (II).



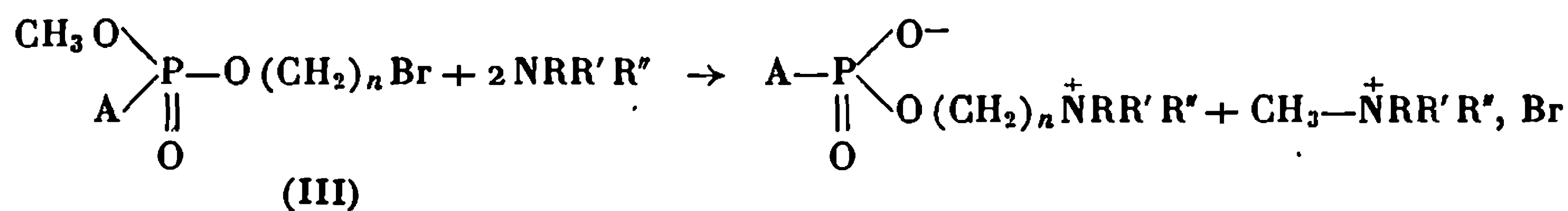
De nombreuses méthodes d'accès à ces composés ont été décrites; en ce qui concerne les lécithines, elles ont été rassemblées dans une monographie par J. Verkade ([1]).

L'objet de cette Note est de signaler une nouvelle méthode de préparation des composés de la forme (I) fondée sur nos travaux [([2]), ([3]), ([4])].

Cette méthode paraît générale : A pouvant être quelconque et relié à l'atome de phosphore par une liaison O—P, C—P, N—P, S—P; la chaîne polyméthylénique pouvant comporter plus de deux atomes de carbone et le reste aminé être représenté par un groupement amine tertiaire autre que la triméthylamine.

Nous décrirons d'abord la méthode de préparation des composés les plus simples dans lesquels A est un radical alcoyl, aralcoyl ou aryl, $n = 2, 3$ et $NRR'R'' = N(CH_3)_3$.

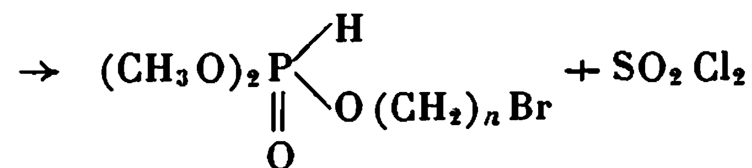
Ces composés (I) sont obtenus par action d'une amine tertiaire sur des phosphates ou des phosphonates de formule générale (III)

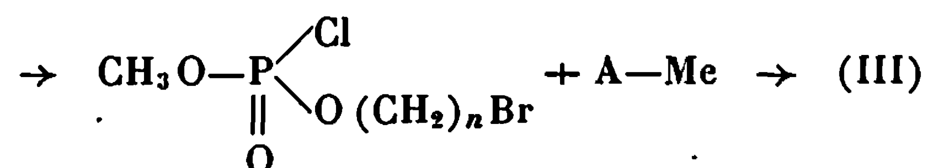


Les dérivés (III) peuvent être préparés par deux procédés dont le choix est déterminé par la nature de A.

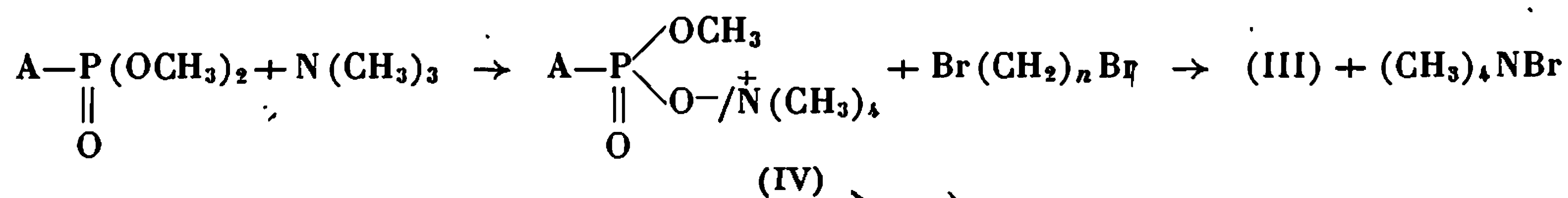
(1) *A partir de* PCl_3, *à la suite des réactions suivantes :*







(2) *A partir de* A—P(O)$(OCH_3)_2$, *à la suite des réactions suivantes :*



Le premier procédé convient principalement lorsque A, intervenant en fin de réaction, est relativement coûteux ou rare, ou lorsque la dernière réaction du procédé (2) s'effectue avec des rendements médiocres. Les réactions mises en œuvre dans le premier procédé sont toutes connues mais n'ont pas été appliquées jusqu'ici à l'obtention de tels dérivés asymétriques. Le second procédé constitue de nouvelles applications de méthodes antérieurement décrites [(2), (3), (4)].

TABLEAU I.

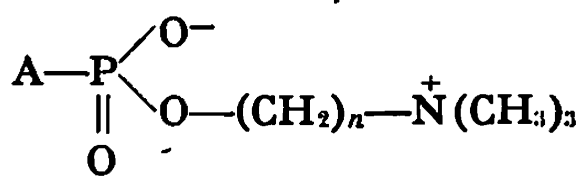
$$A\text{—}P(=O)(OCH_3)\text{—}O\text{—}(CH_2)_n\text{—}Br$$

(A).	n.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
CH_3O—	2	94 /1	1,4517
	3	96 /0,05	1,4562
C_2H_5O—	2	81,5/0,05	1,448
	3	112 /0,05	1,4510
n-C_3H_7O—	2	99 /0,05	1,4485
	3	121 /0,05	1,4525
i-C_3H_7O—	2	101 /0,05	1,4448
	3	107 /0,05	1,454
n-C_4H_9O—	2	122 /0,05	1,4477
	3	126 /0,05	1,4537
s-C_4H_9O—	2	101 /0,05	1,4472
	3	123 /0,05	1,4518
i-C_4H_9O—	2	107 /0,05	1,449
	3	122 /0,05	1,4507
CH_3—	2	79 /0,05	1,4672
	3	98 /0,05	1,4760
C_6H_5O—	2	124 /0,05	1,514
	3	Indistillable	—

Le tableau I donne l'indice de réfraction et le point d'ébullition de quelques composés préparés.

Par action de la triméthylamine sur les dérivés bromés figurant au tableau I, on a obtenu les sels internes présentés dans le tableau II. Cette réaction s'effectue commodément dans le méthanol anhydre en présence d'un excès (environ deux fois la quantité théorique) de triméthylamine vers 60°. Le bromure de tétraméthylammonium précipité est éliminé par filtration. On évapore à siccité, reprend par l'alcool isopropylique, filtre à nouveau et purifie le sel interne par recristallisation dans le nitrométhane.

TABLEAU II.



(A).	n.	F (°C).	(A).	n.	F (°C).
CH_3O—..........	2	110	s-C_4H_9O—.......	2	330
	3	185		3	314
C_2H_5O—.........	2	160	i-C_4H_9O—.......	2	332
	3	190		3	320
n-C_3H_7O—.......	2	—	CH_3—...........	2	130
	3	275		3	260
i-C_3H_7O—.......	2	288	C_6H_5O—........	2	208
	3	253		3	260
n-C_4H_9O—.......	2	270			
	3	263			

Nous décrirons dans de prochaines Notes, des composés plus complexes préparés par ces méthodes.

(*) Séance du 9 septembre 1968.

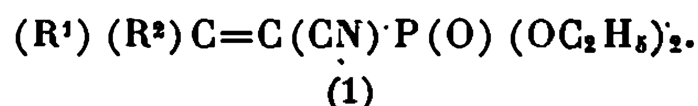
(1) J. VERKADE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 1993.
(2) P. CHABRIER et M. SELIM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.
(3) P. CHABRIER, N. T. THUONG et C. CLERQUE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 697.
(4) P. CHABRIER, N. T. THUONG et F. CONVERT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2244.

(*C. N. R. S., Centre Marcel Delépine, Chimie organique du Phosphore, D. R. M. E., Orléans-La-Source, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrolyse de cyano-1 vinylphosphonates d'éthyle.* Note (*) de MM. **Daniel Danion** et **Robert Carrié**, présentée par M. Henri Normant.

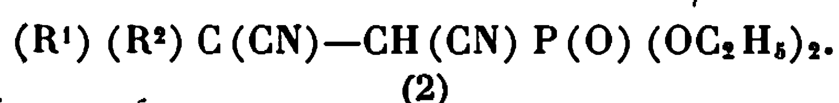
L'hydrolyse alcaline des cyano-1 vinylphosphonates disubstitués conduit, d'une part aux esters-acides phosphoniques par attaque de l'ion hydroxyle sur le phosphore, d'autre part aux acrylonitriles et aux dérivés carbonylés correspondants par attaque de la double liaison. Les cyano-1 vinylphosphonates monosubstitués conduisent uniquement aux acrylonitriles. Les vitesses différentes de l'addition à la double liaison puis de l'élimination de l'ion phosphate ou de l'ouverture réversible de la double liaison permettent d'interpréter ces résultats.

La synthèse et la structure des cyano-1 vinylphosphonates d'éthyle de formule générale (1) ont fait l'objet d'une publication antérieure [1],



$$(R^1)(R^2)C{=}C(CN)P(O)(OC_2H_5)_2. \quad (1)$$

La polarisation de la double liaison favorise les additions nucléophiles et permet d'envisager la synthèse d'α-cyanophosphonates β fonctionnels; en particulier l'addition de l'ion cyanure conduit aux phosphonosuccinonitriles (2)



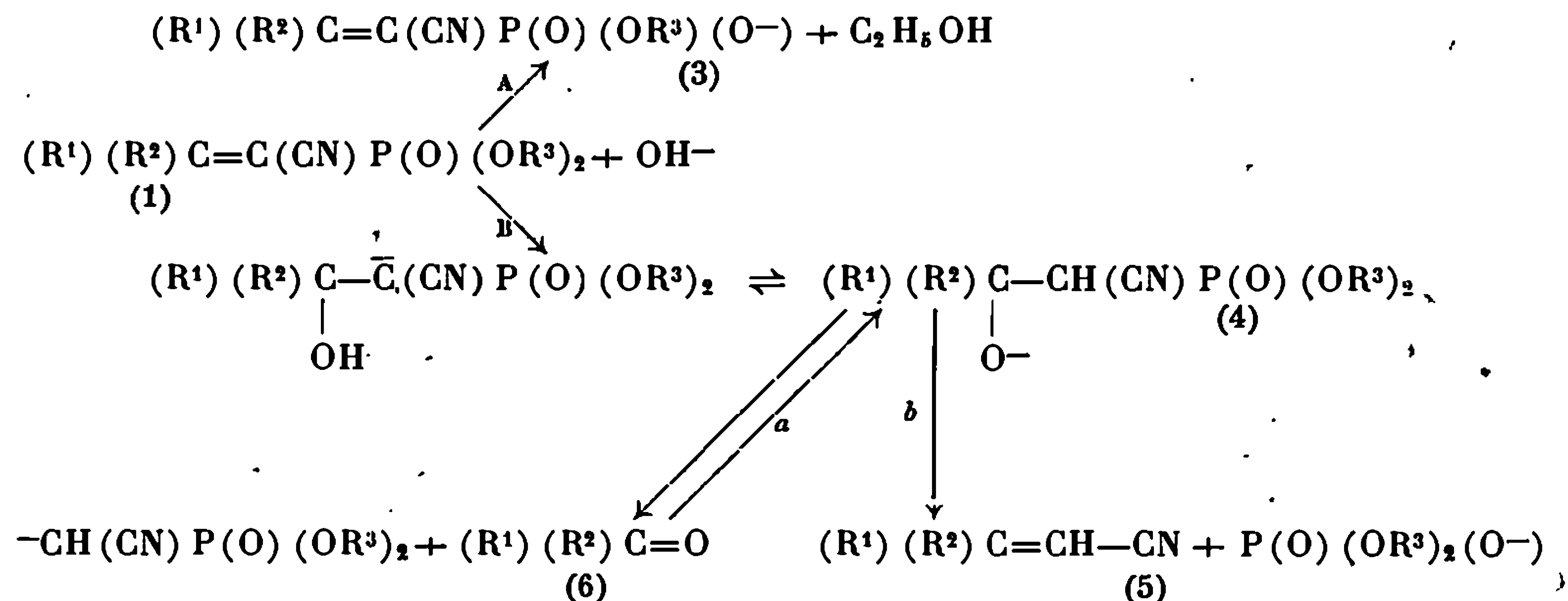
$$(R^1)(R^2)C(CN){-}CH(CN)P(O)(OC_2H_5)_2. \quad (2)$$

Diverses réactions d'hydrolyse ont été observées au cours de ces synthèses et nous ont conduits à étudier l'évolution des vinylphosphonates (1) en milieu acide et basique.

1. L'hydrolyse basique des vinylphosphonates (1) est rapide; 1 h 30 mn d'ébullition avec une solution normale de carbonate de soude hydroalcoolique est suffisante dans tous les cas pour réaliser la transformation complète des composés (1). Le groupement nitrile n'est jamais hydrolysé.

Les résultats obtenus permettent de proposer le mécanisme suivant qui fait intervenir diverses réactions compétitives ($R^3 = C_2H_5$).

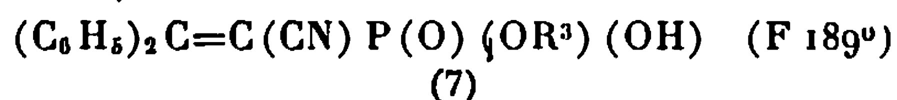
La compétition entre les réactions A et B dépend de la plus ou moins grande facilité de l'addition nucléophile des ions OH^- sur le carbone 2.



L'attaque sur le phosphore suivant A est observée uniquement lorsque les radicaux R^1 et R^2 sont encombrants, tandis que l'attaque de la double liaison suivant B, toujours prépondérante, devient exclusive avec $R^2 = H$.

La formation simultanée de cétone (6) (voie *a*) et d'acrylonitrile (5) (voie *b*) s'interprète par l'existence transitoire de (4), généralement admis comme intermédiaire des réactions de Horner ([2]).

Ainsi lorsque $R^1 = R^2 = C_6H_5$ on obtient l'acrylonitrile (5) (35 %), la benzophénone (6) (20 %) et l'ester acide phosphonique (7) correspondant à l'anion (3) (35 %), dont les caractéristiques physiques sont les suivantes :


$(C_6H_5)_2C{=}C(CN)\,P(O)\,(OR^3)\,(OH)$ (F 189°)
(7)

Infrarouge (suspension nujol), $\nu_{C\equiv N}$ 2 200 cm^{-1}, $\nu_{P=O}$ 1190 cm^{-1}; R. M. N. (DMSO dentérié, δ_{TMS} 10^{-6}), $P{-}O{-}CH_2\underline{CH_3}$ triplet à 1,03 (3 H), $P{-}O{-}C\underline{H_2}$ signaux centrés à 3,87 (2H), protons aromatiques massifs à 7,36 (10 H), $P{-}O\underline{H}$ signal élargi à 6,85.

Lorsque $R^2 = H$, $R^1 = C_6H_5$ ou p-$CH_3O{-}C_6H_4$ l'acrylonitrile (5) est obtenu avec un rendement pratiquement quantitatif. Par chromatographie en phase vapeur, il est cependant possible de caractériser des traces d'aldéhyde. Le comportement des composés (2) est analogue dans ce cas à celui des éthoxycarbonyl-1 vinylphosphonates antérieurement étudiés ([3]).

Les expériences suivantes permettent de préciser le mécanisme.

1° Les mélanges équimoléculaires de cyanométhylphosphonate et de benzaldéhyde ou de benzophénone, placés dans les conditions de l'hydrolyse, conduisent aux acrylonitriles (5) avec des rendements respectifs de 78 et de 5 %. Il faut remarquer que le cyanométhylphosphonate se dégrade progressivement dans le milieu réactionnel; l'évolution est pratiquement totale après 1 h d'ébullition.

2° L'hydrolyse du composé (1) avec $R^1 = pCH_3O{-}C_6H_4$, $R^2 = H$, en présence du double de la quantité équimoléculaire de benzaldéhyde conduit à un mélange de cinnamonitrile et de paraméthoxycinnamonitrile dont les pourcentages relatifs sont respectivement de 95 et de 5 %.

Par contre, lorsque $R^1 = R^2 = C_6H_5$ l'hydrolyse menée dans les mêmes conditions conduit à un pourcentage relatif en cinnamonitrile de 37 et de 63 % en diphénylacrylonitrile.

Malgré l'évolution du cyanométhylphosphonate dans le milieu réactionnel, la première série d'expérience permet de conclure à la réversibilité de la voie *a*. L'hydrolyse des cyanovinylphosphonates (1) en présence de benzaldéhyde montre que le composé (4) généralement admis comme intermédiaire dans la réaction de Horner ([2]) évolue préférentiellement suivant la voie *a* dans le cas des aldéhydes et suivant la voie *b* dans le cas des cétones.

2. L'hydrolyse acide de quelques vinylphosphonates (1) a également été envisagée. En milieu chlorhydrique concentré, on observe dans tous les cas l'hydrolyse des fonctions esters. Les rendements observés et les caractéristiques physiques, infrarouges (suspension dans le nujol, fréquence en cm^{-1} et ultraviolettes (solution dans l'éthanol) figurent au tableau I.

TABLEAU I.

R^1.	R^2.	Rdt (%).	F (°C).	λ_M (nm).	$\varepsilon_M.10^{-4}$.	$\nu_{C\equiv N}$.	$\nu_{P=O}$.
C_6H_5	H.........	88	190	284	1,84	2 212	1180
$(CH_3)_2CH$	H (*)......	68	Huile	–	–	2 220	1190
C_6H_5	C_6H_5.....	80	230	290	1,30	2 216	–

(*) Ce diacide n'a pu être isolé à l'état pur; il est accompagné de 30 % d'un acide non identifié.

Les spectres de R. M. N. (100 MHz, référence interne TMS) des diacides phosphoniques monosubstitués montrent qu'ils ont même structure que les esters correspondants (H en *cis* du phosphore) ([1]) :

$R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$ (DMSO deutérié) : P—C=<u>CH</u>, doublet à $7,88.10^{-6}$, ${}^3J$ PH = 20 Hz;

$R^1 = (CH_3)_2CH$, $R^2 = H$ (acétone) : P—C=<u>CH</u>—CH, quadruplet à $7,1.10^{-6}$, ${}^3J$ PH = 17 Hz; ${}^3J$ HH = 10 Hz; $(\underline{CH}_3)_2CH$, doublet à $1,12.10^{-6}$.

CONCLUSION. — L'étude de l'hydrolyse des cyano-1 vinylphosphonates a permis d'interpréter l'évolution de ces composés en milieu basique. La rupture de la liaison C—P suivant un mécanisme analogue a celui de la réaction de Horner est en compétition avec la coupure de la double liaison pour donner la cétone et cyanométhylphosphonate.

(*) Séance du 9 septembre 1968.

([1]) D. DANION et R. CARRIÉ, *Tétrahedron Letters*, 1968, p. 4537.
([2]) L. HORNER, H. HOFFMANN et H. WIPPEL, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 61.
([3]) S. PATAI et A. SCHWARZ, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1232.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences*, B. P. n° B 31, *Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure d'éthyl-magnésium sur quelques esters β-chlorocrotoniques.* Note de M[lle] **Lucienne Decaux** et M. **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

Le bromure d'éthyl-magnésium, réagissant sur les chloro-3 butène-2 oates d'alcoyle, conduit à des proportions variées de produits d'addition 1.2 et 1.4 suivant la stéréochimie de l'ester de départ et selon que l'on utilise ou non le chlorure cuivreux comme catalyseur.

Le butyne-2 oate d'éthyle, opposé au même réactif de Grignard, fournit un alcool acétylénique accompagné, si l'on opère en présence de CuCl, des produits d'alcoylation.

Dans le cadre d'une étude des substitutions nucléophiles sur un atome de carbone éthylénique, nous avons examiné le comportement de dérivés β-halogénocrotoniques $CH_3-CX=CH-Y$ (Y = CN, COOR) vis-à-vis des organomagnésiens. Les résultats concernant les nitriles ont été précédemment publiés (1). La présente Note concerne les β-chlorocrotonates d'alcoyle.

Traités par le bromure d'éthyl-magnésium en solution éthérée, à une température comprise entre —10 et —5°, sans catalyseur ou en présence de chlorure cuivreux, les esters précédents fournissent généralement un alcool tertiaire insaturé : $CH_3-CCl=CH-C(C_2H_5)_2OH$, produit d'addition au carbonyle (addition 1.2) et un dérivé alkylé $CH_3-C(C_2H)_5=CH-COOR$, produit d'addition 1.4. Le tableau I rassemble les résultats obtenus lorsqu'on opère sans catalyseur. Les pourcentages rapportés ont été déterminés par mesure de l'aire des pics du chromatogramme du mélange brut.

TABLEAU I.

Action de C_2H_5MgBr *sur les esters β-chlorocrotoniques en l'absence de catalyseur.*
(Rapport molaire magnésien/ester = 6/1.)

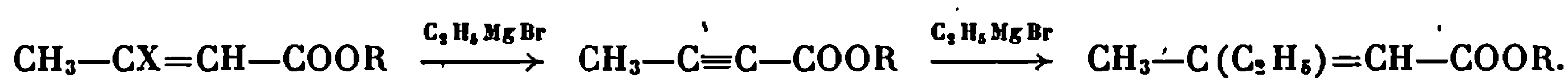
Ester.	Prod. add. 1.4 (dérivé alkylé)		Prod. add. 1.2 (alcool tertiaire)		Ester de départ (%).	Rdt % (*) en produit d'alkylation.
	trans %.	*cis* %.	*trans* %.	*cis* %.		
$CH_3-CCl=CH-COOEt$ *trans*	14 (1)	0	70 (2)	0	16	17
$CH_3-CCl=CH-COOEt$ *cis*	0	0	0	85 (2')	15	0
$CH_3-CCl=CH-COOBus$ *trans* ...	24 (3)	0	12 (2)	0	64	67
$CH_3-CCl=CH-COOBus$ *cis*	0	0	0	20 (2')	80	0

(*) Ce rendement exprime l'importance de l'addition 1.4 relativement à l'addition 1.2, sans tenir compte de l'ester résiduel ni des éventuels sous-produits de réaction.

La stéréochimie de l'ester de départ affecte la nature et les proportions des produits formés. Les esters β-chlorocrotoniques de structure *trans* (6) fournissent à la fois les produits d'addition 1.2 et 1.4. En revanche, les

esters β-chlorocrotoniques de structure *cis* réagissent exclusivement par addition 1.2. Toutes ces réactions semblent stéréospécifiques; les rendements en dérivés alkylés dépendent de l'importance et de la ramification du groupe alcoyle R de la fonction ester COOR. Pour les esters butyliques secondaires le groupe R, volumineux, constitue un empêchement stérique à l'attaque du réactif de Grignard sur le groupe carbonyle, l'addition 1.2 est ralentie au profit de l'addition 1.4.

L'absence de dérivé d'addition 1.4 constatée dans la réaction effectuée au départ des β-chlorocrotonates d'alcoyle *cis* pouvait suggérer un processus d'élimination-addition faisant intervenir un ester tétrolique comme intermédiaire; les esters de configuration *trans* doivent, en effet, se prêter plus facilement à l'élimination que leurs isomères *cis* :



Un tel mécanisme avait été mis en évidence dans l'action des magnésiens sur les bromo-3 butène-2 nitriles. Dans le cas des esters ce processus n'est pas à retenir; nous avons en effet constaté qu'en l'absence de catalyseur le tétrolate d'éthyle réagit seulement par addition 1.2.

Le tableau II permet de mettre en relief, par comparaison avec le tableau I, l'influence du chlorure cuivreux utilisé comme catalyseur.

TABLEAU II.

Action de C_2H_5MgBr *sur les esters β-chlorocrotoniques en présence du catalyseur* CuCl (*à raison de* 3 %).

Ester.	Prod. add. 1.4 (dérivé alkylé) *trans* %.	Prod. add. 1.4 (dérivé alkylé) *cis* %.	Prod. add. 1.2 (alcool tertiaire) *trans* %.	Prod. add. 1.2 (alcool tertiaire) *cis* %.	Ester de départ (%).	Rdt % en produit d'alkylation.
CH_3—CCl=CH—COOEt *trans*...	47,5 (1)	41,5 (1')	11 (2)	0	0	89
CH_3—CCl=CH—COOEt *cis*.....	10 (1)	57 (1')	0	33 (2')	0	67
CH_3—CCl=CH—COOBus *trans*...	46 (3)	36 (3')	5,5 (2)	0	12,5	94
CH_3—CCl=CH—COOBus *cis*....	13 (3)	81,5 (3')	0	5,5 (2')	0	94,5
CH_3—C≡C—COOEt..........	43 (1)	46 (1')	11		0	89

On note, tout d'abord, l'accroissement du taux de transformation du produit de départ, l'ester est presque toujours intégralement consommé.

On constate également une variation des proportions des produits d'addition 1.2 et 1.4, cette dernière devenant prépondérante. Ces résultats sont en accord avec les observations faites par Kharasch et Tawney [2] sur les cétones α, β-éthyléniques, par Munch-Petersen [3] sur de nombreux esters α, β-insaturés.

D'autre part, quelle que soit la stéréochimie de l'ester de départ, on observe la formation simultanée de deux produits d'addition conjuguée, isomères l'un de l'autre. Toutefois un ester de structure *cis* donne préférentiellement un ester alkylé *cis* tandis qu'un ester de structure *trans* semble fournir plus volontiers un ester alkylé *trans*.

Enfin, le bromure d'éthyl-magnésium s'additionne en 1.4 sur le tétrolate d'éthyle, il se forme deux esters β-alkylés accompagnés d'une petite quantité d'alcool tertiaire acétylénique. Les pourcentages de ces produits sont très proches de ceux obtenus avec l'ester β-chlorocrotonique *trans*. Ces derniers résultats étant en faveur du processus d'élimination-addition précédemment invoqué, nous avons effectué la réaction au départ de l'ester deutérié $CH_3-CCl=CD-COOEt$ *trans*. Le deutérium se retrouve intégralement dans les produits formés; le passage par un intermédiaire acétylénique s'avère encore improbable.

Les configurations des produits obtenus ont été établies par examen de leurs spectres de R. M. N. En accord avec les constatations de Jones [4] et Le Noble [5] on observe, d'une façon générale, pour l'isomère de configuration *trans*, par rapport à l'isomère *cis*, un déplacement du signal des protons méthyliques (*a*) vers les champs forts.

Le tableau III rassemble les caractéristiques physiques des produits isolés dans les réactions étudiées.

TABLEAU III.

				R. M. N. ($\delta.10^{-6}$).		Infrarouge (cm^{-1}).	
		Densité.		*a*.	*b*.	C=C.	C=O.
$(C_2H_5)(CH_3)C=C(COOEt)(H)$ [(*a*) CH_3, (*b*) H]	(1)......	$d_4^{23,5}$	0,9058	1,86	5,57	1650	1723
$(C_2H_5)(CH_3)C=C(H)(COOEt)$	(1′).......	d_4^{24}	0,9102	2,13	5,55	1647	1715
$(C_2H_5)(CH_3)C=C(COOBus)(H)$	(3)	$d_4^{23,5}$	0,8923	2,23	5,95	1645	1710
$(C_2H_5)(CH_3)C=C(H)(COOBus)$	(3′).......	d_4^{23}	0,8984	2,58	6,02	1650	1710
$(Cl)(CH_3)C=C(C(C_2H_5)_2OH)(H)$	(2).......	$d_4^{23,5}$	1,0060	2,10	5,50	1655	–
$(Cl)(CH_3)C=C(H)(C(C_2H_5)_2OH)$	(2′).......	$d_4^{20,5}$	1,0125	2,30	5,50	1650	–

Spectres R. M. N. : Appareil « Varian » A 60, solvant CCl_4, référence interne $(CH_3)_4Si$.
Spectres I. R. : Appareil « Perkin-Elmer » 337.

([1]) R. VESSIÈRE et G. BOULARAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 5, 1967, p. 1706.
([2]) M. S. KHARASCH et P. O. TAWNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2308.
([3]) J. MUNCH-PETERSEN, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 170; *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 271 et 293.
([4]) D. E. JONES, R. O. MORRIS, C. A. VERNON et R. F. M. WHITE, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2349.
([5]) W. J. LE NOBLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3897.
([6]) Les structures *cis* et *trans* sont définies par rapport aux esters crotoniques CH_3—CH=CH—COOEt. Les groupements CH_3 et COOEt se trouvent en position *trans* dans le dérivé *trans*.

(Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand,
Laboratoire de Chimie organique IV,
Groupe de Recherche sur la réactivité des systèmes insaturés,
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle d'hétérocycles à six éléments. Étude géométrique et énergétique de la pipérazine.* Note (*) de
M. Patrick Geneste, Mlle Catherine Luciano et M. Claude Moreau, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude géométrique et énergétique de la pipérazine nous a permis de calculer l'énergie des différentes formes flexibles ou chaises et de vérifier que ces dernières étaient les plus stables. Nos hypothèses concernant les interactions entre atomes d'hydrogène non liés ainsi que le non encombrement stérique du doublet libre de l'azote ont été vérifiées par comparaison entre les moments dipolaires calculés pour les trois formes chaises possibles et celui mesuré expérimentalement.

L'introduction d'hétéroatomes dans un cycle à six éléments modifie d'une manière appréciable les facteurs qui interviennent dans le calcul *a priori* de l'énergie conformationnelle.

C'est ainsi en particulier que vont se trouver modifiées l'énergie d'empêchement à la libre rotation ainsi que les interactions entre atomes non liés. De plus, la présence d'hétéroatomes augmentera l'importance des interactions dipolaires dont le résultat sera l'apparition d'un terme d'énergie coulombienne.

Dans le cas de la pipérazine, deux termes seront à considérer pour le calcul de l'énergie d'empêchement à la libre rotation selon qu'il s'agit d'une liaison C—C ou d'une liaison C—N. Leur expression analytique est de la forme : $E_R = V/2\,(1 + \cos 3\omega)$; avec comme valeur de V respectivement, 3 kcal pour une liaison C—C, ce qui correspond à la barrière de l'éthane et 3,28 kcal pour une liaison C—N barrière de rotation de la diméthylamine ([1]). Pour les interactions entre atomes non liés, devant le manque de résultats concernant les interactions C..N ou N..H et puisque le facteur prépondérant est dû aux atomes d'hydrogène ([2]), nous ne tiendrons compte que de ces derniers lorsqu'ils seront portés par des atomes de C situés en 1-3. Nous utiliserons l'expression analytique suivante :

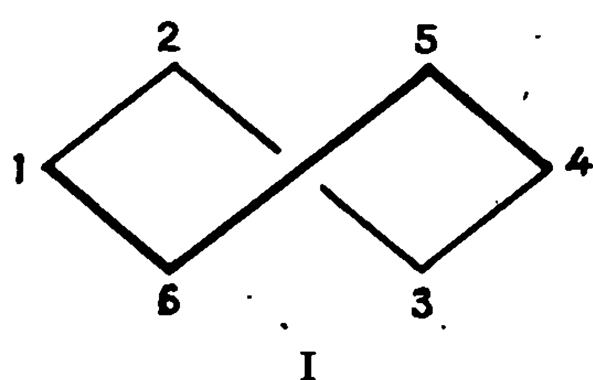
$$r < 2{,}4\ \text{Å},\quad E_{H..H} \rightleftharpoons -9{,}566\,r + 22{,}82,$$
$$r > 2{,}4\ \text{Å},\quad E_{H..H} = -150/r^6 + 65\,000\,e^{-4{,}8r}.$$

Quant à l'énergie d'interaction dipôle-dipôle due à la présence de deux atomes d'azote situés en 1,4 porteurs d'un doublet électronique libre et d'un hydrogène, elle peut être calculée par la formule de Jeans ([3]). Le moment dipolaire autour de chaque atome d'azote dont l'orientation est celle proposée par Allinger est alors pris égal à celui de la pipéridine, soit 1,16 D ([4]).

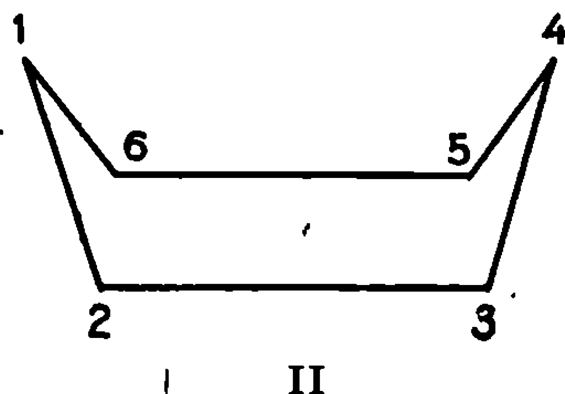
Comme paramètres géométriques, enfin, nous utiliserons ceux obtenus par Davis et Hassel par diffraction électronique ([5]).

L'application de la méthode analytique mise au point pour le cyclohexane [2] à la pipérazine, nous a permis de définir géométriquement les formes chaises et toutes les formes flexibles (bateau et croisée) qui correspondent aux différentes positions respectives des liaisons N—H.

Les résultats énergétiques obtenus sont les suivants :



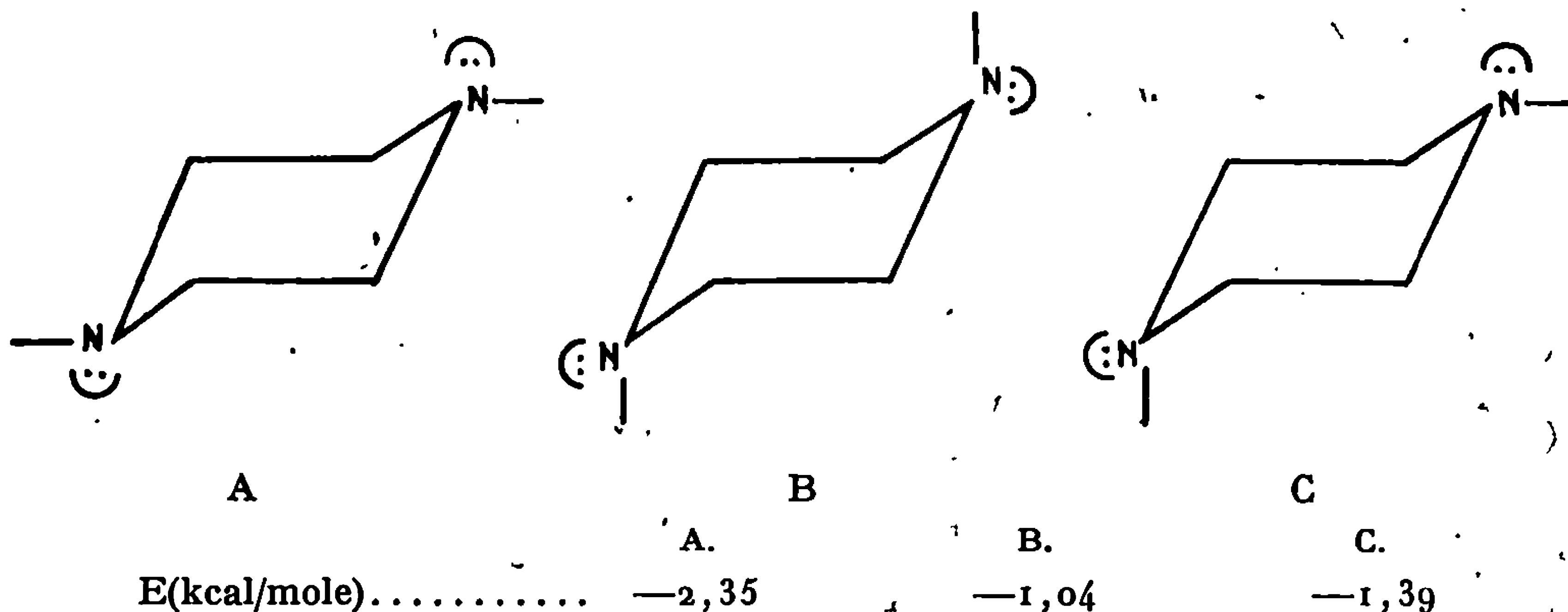
I



II

	Atomes d'azote en 1,4			Atomes d'azote en 2,5		
H 1 ou 2.........	axial.	axial.	équat.	axial.	axial.	équat.
H 2 ou 5.........	axial.	équat.	équat.	axial.	équat.	équat.
E(I) (kcal/mole).......	5,60	5,20	5,60	4,80	3,20	4,70
E(II) (kcal/mole).....	8,80	3,40	5,10	9,75	9,00	9,70

Formes chaises.



	A.	B.	C.
E(kcal/mole)...........	—2,35	—1,04	—1,39

E est la somme de trois termes $E = E_{H..H} + E_R + E_\mu$.

Nous constatons que les formes chaises sont toujours plus stables que n'importe laquelle des formes flexibles. Connaissant l'énergie propre de chacune des trois formes chaises possibles, nous pouvons calculer leurs populations respectives sachant, d'autre part, que nous avons la relation : $N_A + N_B + 2 N_C = 1$, ce qui nous donne

$$N_A = 0,65; \quad N_B = 0,07; \quad N_C = 0,28.$$

La différence d'énergie entre la forme chaise, mélange pondéré des trois conformères A, B, C et la plus stable des formes croisées, s'établit aux environs de 5,20 kcal/mole, résultat parfaitement en accord avec ceux obtenus pour le cyclohexane [2].

D'autre part, le moment dipolaire de la pipérazine, mesuré dans le benzène, est égal à 1,47 D ([4]); or, la seule contribution au moment dipolaire provient de la forme C non symétrique dont le moment propre peut être calculé et est égal à 2,22 D, donc le moment dipolaire global donné par

$$\mu^2 = N_A \mu_1^2 + N_B \mu_2^2 + N_C \mu_3^2,$$

se réduit simplement à

$$\mu^2 = N_C (2,22)^2, \qquad \text{soit} \quad N_C = 0,30.$$

La valeur de N_C trouvée à partir des différences d'énergie des formes chaises, nous permet donc de retrouver avec un excellent accord le moment dipolaire expérimental.

Ceci justifie pleinement nos hypothèses de travail, notamment en ce qui concerne la forme de la courbe donnant l'énergie d'interaction entre les atomes d'hydrogènes non liés ([2]).

D'autre part, ces calculs ont été effectués en attribuant au doublet électronique aucune « grosseur », donc aucune interaction autre que dipolaire. Ceci paraît confirmer certains résultats récents ([6]) contraires aux hypothèses émises en particulier par Lefèvre ([7]) et par Lambert ([8]) concernant la préférence équatoriale par rapport à un hydrogène du doublet libre de l'azote.

L'étude d'autres hétérocycles permettra de préciser ces diverses hypothèses.

(*) Séance du 5 août 1968.

([1]) W. G. Fateley et F. A. Miller, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 977.
([2]) P. Geneste et G. Lamaty, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4456.
([3]) J. H. Jeans, *Mathematical Theory of Electricity and Magnetism*, Cambridge University Press, 1933, p. 377.
([4]) N. L. Allinger, J. G. D. Carpenter et F. M. Karkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1232.
([5]) M. Davis et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1181.
([6]) F. G. Riddell, *Quart. Rev.*, 1967, p. 364 et références citées. N. L. Allinger, J. A. Hirsch et M. A. Miller, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3729.
([7]) M. J. Aroney, C. Y. Chen, R. J. W. Lefevre et J. D. Saxby, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4269.
([8]) J. B. Lambert et R. G. Keske, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 620; J. B. Lambert, R. G. Keske, R. E. Carhart et A. P. Jovanovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3767.

(*Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences, associé au C.N.R.S.,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, *rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et identification du* di-O-*méthyl*-3.4 L-*rhamnoside d'alaninol à partir du mycoside* C_2. Note de Mme **Maud Bruneteau** et MM. **Georges Michel** et **Roger Guilluy**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le mycoside C_2, peptidoglycolipide de *Mycobacterium avium*, donne par hydrolyse ménagée le di-O-méthyl-3.4-L-rhamnoside d'alaninol dont la structure [form. (II)] a été vérifiée par spectrométrie de masse.

Le mycoside C_2, isolé de *Mycobacterium avium* [(1), (2)] renferme une chaîne peptidique : D-Phe-D-*allo*-Thr-D-Ala-D-*allo*-Thr-D-Ala et trois oses : le désoxy-6-L-talose, le O-méthyl-3-désoxy-6-L-talose et le di-O-méthyl-3.4 L-rhamnose dont l'emplacement n'avait pas été déterminé avec certitude. Nous avons montré que l'alanine C-terminale du pentapeptide est liée à une molécule d'alaninol (3). Le di-O-méthyl-3.4 L-rhamnose est fixé sur le groupement hydroxyle de l'alaninol, nous avons en effet isolé le di-O-méthyl-3.4 L-rhamnoside d'alaninol et déterminé sa structure par spectrométrie de masse.

Isolement du glycoside. — Le mycoside C_2 est hydrolysé par HCl, 12 N à 37° pendant 16 h et la fraction hydrosoluble est analysée par chromatographie sur papier avec le solvant butanol-acide acétique-eau (65 : 10 : 25). On observe plusieurs taches révélables à la ninhydrine dont une tache intense de R_F 0,51. Le composé correspondant est isolé par chromatographie préparative sur papier et purifié par une deuxième chromatographie préparative sur papier avec le solvant butanol-éthanol-eau (5 : 1 : 4).

Composition du glycoside. — Le produit obtenu est soumis à une hydrolyse acide par HCl N. La chromatographie sur papier permet d'identifier dans l'hydrolysat le di-O-méthyl-3.4 L-rhamnose, R_F 0,78 dans butanol-acide acétique-eau (65 : 10 : 25). Une hydrolyse plus poussée par HCl, 6 N détruit partiellement le sucre mais libère un composé réagissant positivement à la ninhydrine. Par chromatographie sur papier, on observe une tache révélée faiblement par la ninhydrine dans les conditions habituelles. Dans plusieurs solvants, elle possède le même R_F que l'alaninol. Cet amino-alcool a déjà été trouvé par Lanéelle dans le mycoside C_{1217} (4) et par Vilkas dans le mycoside C de *Mycobacterium scrofulaceum* (5). Nous avons isolé ce composé par chromatographie préparative sur papier et nous avons confirmé sa structure par l'étude des dérivés dansylés, trifluoracétylés et dinitrophénylés. Les dérivés dansylés de l'amino-alcool naturel et de l'alaninol témoin ont le même comportement par chromatographie en couche mince dans les solvants : butanol-chloroforme (3 : 97), chloroforme-butanol tertiaire-acide acétique (60 : 30 : 10), chloroforme-éthanol-acide acétique (38 : 4 : 3), butanol-pyridine-acide acétique-eau (30 : 20 : 6 : 24) (6). Les dérivés trifluoracétylés de l'amino-alcool naturel

et de l'alaninol authentique possèdent le même temps de rétention par chromatographie gaz-liquide sur colonne de DEGS 10 % ([7]). Les dérivés dinitrophénylés de l'amino-alcool et de l'alaninol témoin ont été étudiés par spectrométrie de masse. Les deux spectres sont tout à fait identiques et présentent les pics suivants : pic moléculaire à $m/e = 241$, pic de base à $m/e = 210$: M-31 (*fig.* 1, coupure en *a*) et pic à $m/e = 164$: M-(31 + 46) (*fig.* 1, coupure en *a* et b_1 ou b_2).

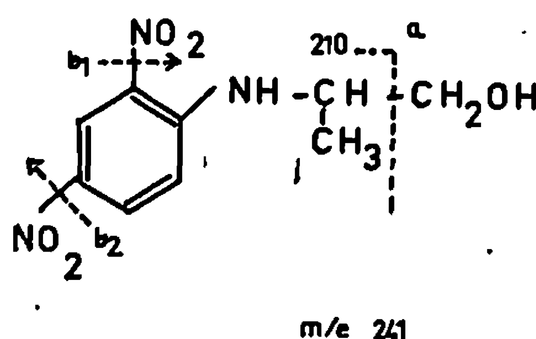


Fig. 1.

Structure du glycoside. — L'alaninol possède dans le glycoside le groupement NH_2 libre comme l'indique la réaction positive à la ninhydrine. Nous l'avons confirmé par dinitrophénylation du glycoside selon la méthode de Sanger ([8]). Après réaction avec le dinitro-2.4 fluorobenzène et hydrolyse, la chromatographie sur plaque de gel de silice dans le solvant isooctane-isopropanol (63 : 15) permet d'identifier le D. N. P. alaninol. On note

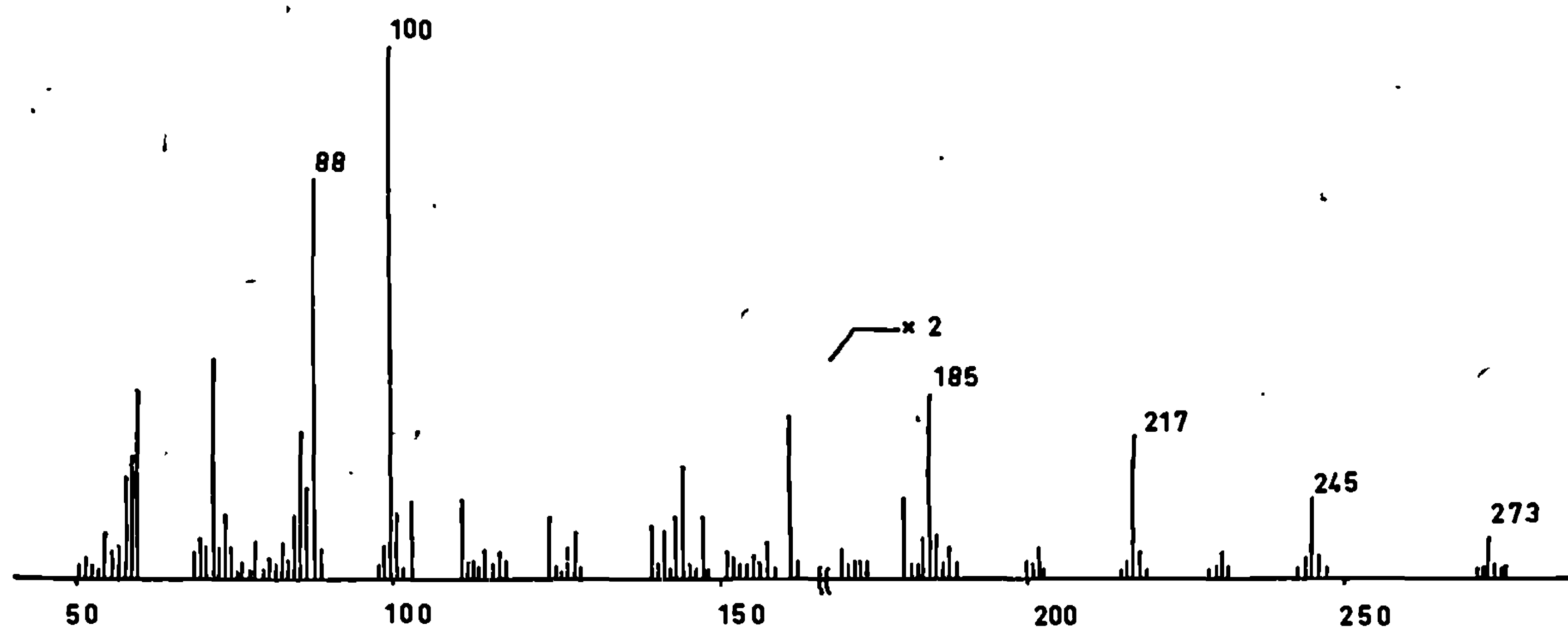


Fig. 2.

également la présence en faible quantité du dérivé O-dinitrophénylé-2 du di-O-méthyl-3.4 L-rhamnose. Ces résultats sont donc en faveur d'une liaison osidique entre le di-O-méthyl-3.4 L-rhamnose et la fonction alcool de l'alaninol, il faut d'ailleurs noter que le glycoside n'est pas réducteur.

Ces résultats ont été confirmés par spectrométrie de masse du dérivé acétylé du glycoside. L'acétylation est effectuée par l'anhydride acétique dans la pyridine anhydre. Le spectre de masse du dérivé acétylé est représenté figure 2.

On n'observe pas de pic moléculaire à $m/e = 333$, mais un pic à $m/e = 273$: M-60 après départ d'une molécule d'acide acétique. Le pic intense à $m/e = 217$ correspond à l'ion oxonium (*a*) :*fig.* 3), dérivé du O-acétyl-2 di-O-méthyl-3.4 L-rhamnose.

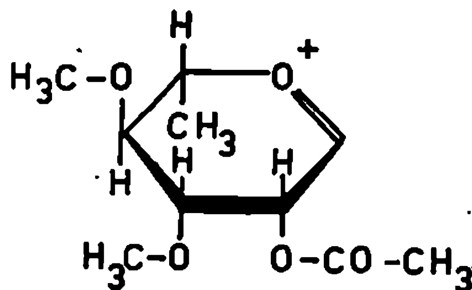
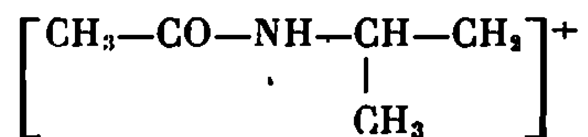


Fig. 3.

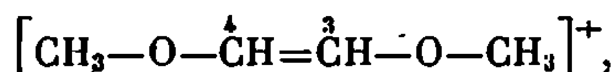
Le pic important à $m/e = 100$ correspond au fragment



après coupure de la liaison osidique.

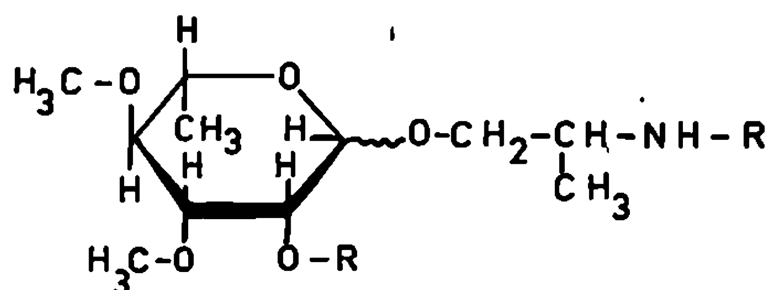
Un pic important est présent à $m/e = 185$; il provient du départ de CH_3OH à partir de l'ion oxonium (*a*). Ce départ est confirmé par l'ion métastable à $m/e = 157,8$ en accord avec la transition $217 \rightarrow 185$

Le pic à $m/e = 88$ correspond à l'ion



caractéristique des spectres de masse des oses ayant deux carbones adjacents O-méthylés [(9), (10)] et le pic à $m/e = 245$ pourrait provenir du fragment complémentaire M-88. La spectrométrie de masse est donc en accord avec la formule (I) du O-acétyl-2 di-O-méthyl-3.4 L-rhamnoside du N-acétyl-alaninol.

Le glycoside isolé après hydrolyse partielle du mycoside C_2 est donc le di-O-méthyl-3.4 L-rhamnoside d'alaninol [form. (II)].



(I) R=CO-CH3

(II) R=H

(1) M. Chaput, G. Michel et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 78, 1963, p. 329.
(2) M. Chaput, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Lyon, 1965.
(3) M. Bruneteau et G. Michel, Résultats inédits.

([4]) G. LANEELLE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 502.
([5]) E. VILKAS, C. GROS et J. C. MASSOT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 837.
([6]) Z. DEYL et J. ROSMUS, *J. Chromatog.*, 20, 1965, p. 214.
([7]) A. DARBRE et A. ISLAM, *Biochem. J.*, 106, 1968, p. 923.
([8]) F. SANGER et E. O. P. THOMSON, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 353.
([9]) D. C. DE JOUGH et K. BIEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2289.
([10]) N. K. KOCHETKOV, N. S. WULFSON, O. S. CHIZHOV et B. M. ZOLOTAREV, *Tetrahedron* 19, 1963, p. 2209.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône*
et *Laboratoire de Chimie analytique,
Service de Spectrométrie de masse,
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, Rhône.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la succession moléculaire dans l'étude d'un potentiel de Lennard-Jones généralisé.* Note (*) de MM. **Henry Brusset, Louis Kaiser** et **Dominique Depeyre**, présentée par M. Alfred Kastler.

Des fonctions représentées par des séries infinies généralisant la répulsion de Lennard-Jones et traduisant l'influence de la succession moléculaire sont établies. Une étude numérique précise les conditions de convergence de ces fonctions.

Le potentiel de Lennard-Jones se présente sous la forme suivante en fonction de la distance intermoléculaire x :

$$\varepsilon(x) = -k_m \varepsilon^* \left(\frac{r^*}{x}\right)^m + k_n \varepsilon^* \left(\frac{r^*}{x}\right)^n,$$

où k_m et k_n sont des constantes caractéristiques du potentiel, qui s'expriment simplement en fonction des exposants, m et n, de l'attraction et de la répulsion. ε^* est l'énergie d'attraction maximale correspondant à la distance intermoléculaire r^*.

L'énergie potentielle d'une molécule donnée en interaction avec une molécule de la couche i et située à la distance d_i est donnée par

$$\mathrm{E}(r, d_i) = \varepsilon^* \left\{ -\frac{k_m r^{*m}}{a^m} \frac{1}{i^{\frac{m}{2}}} \left[1 + \mu\left(\frac{y}{i}\right)\right] + \frac{k_n r^{*n}}{a^n} \frac{1}{i^{\frac{n}{2}}} \left[1 + \nu\left(\frac{y}{i}\right)\right] \right\},$$

où a est la distance entre les centres de deux cellules voisines et où $y = (r/a)^2$ caractérise la position de la molécule en mouvement à la distance r du centre de sa cellule. Les fonctions $\mu(y)$ et $\nu(y)$ *se présentent sous la même forme*

$$\mu(y) = \frac{1 + \frac{(m-3)(m-4)}{3!} y + \frac{(m-3)(m-4)(m-5)(m-6)}{5!} y^2 + \ldots}{(1-y)^{m-2}} - 1.$$

L'énergie potentielle totale $w(r)$ est obtenue à partir de $\mathrm{E}(r, d_i)$ en tenant compte de toutes les molécules de la couche i et sommant sur toutes les couches :

$$w(r) = z \sum_{i=1}^{+\infty} \alpha_i \mathrm{E}(r, d_i),$$

où α_i représente l'occupation relative de la couche i par rapport à la première couche sur laquelle se trouvent z molécules. L'énergie potentielle totale s'exprime alors de façon explicite :

$$w(r) = z\varepsilon^* \left\{ -\frac{k_m r^{*m}}{a^m} [M(y) + \alpha(m)] + \frac{k_n r^{*n}}{a^n} [N(y) + \alpha(n)] \right\},$$

avec

$$\alpha(m) = \sum_{i=1}^{+\infty} \frac{\alpha_i}{i^{\frac{m}{2}}} \quad \text{et} \quad \alpha(n) = \sum_{i=1}^{+\infty} \frac{\alpha_i}{i^{\frac{n}{2}}},$$

ainsi que

$$M(y) = \sum_{i=1}^{+\infty} \frac{\alpha_i}{i^{\frac{m}{2}}} \mu\left(\frac{y}{i}\right) \quad \text{et} \quad N(y) = \sum_{i=1}^{+\infty} \frac{\alpha_i}{i^{\frac{n}{2}}} \nu\left(\frac{y}{i}\right).$$

Les fonctions $\mu(y/i)$ et $\nu(y/i)$ correspondent aux fonctions $\mu(y)$ dans lesquelles y est changé en y/i.

La fonction de partition du système Z [2], s'exprime par

$$Z = \frac{(2\pi mk\theta)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \gamma e^{-\frac{w(0)}{2k\theta}} \int_0^a 4\pi r^2 e^{-\frac{w(r)-w(0)}{k\theta}} dr,$$

k et h sont les constantes respectives de Boltzmann et de Planck, m la masse de la molécule, θ la température et γ le coefficient d'entropie communautaire [3]. Les molécules lointaines interviennent de deux manières différentes dans l'expression de Z, par $w(o)$ et par $w(r) - w(o)$:

$$w(o) = z\varepsilon^* \left[-\frac{k_m r^{*m}}{a^m} \alpha(m) + \frac{k_n r^{*n}}{a^n} \alpha(n) \right],$$

$$w(r) - w(o) = z\varepsilon^* \left[-\frac{k_m r^{*m}}{m} M(y) + \frac{k_n r^{*n}}{a^n} N(y) \right].$$

L'équation d'état de la phase liquide est obtenue directement grâce à l'expression de la fonction de partition Z :

$$P = Nk\theta \left(\frac{\partial \operatorname{Log} Z}{\partial V} \right)_\theta,$$

où N est le nombre d'Avogadro, P la pression et V le volume. En prenant les coordonnées réduites $\tilde{\theta}$ et $\tilde{V}$:

$$\tilde{\theta} = \frac{k\theta}{z\varepsilon^*} \quad \text{et} \quad \tilde{V} = \frac{a^3}{r^{*3}}$$

on obtient l'équation d'état en fonction de θ et de $\tilde{V}$:

$$\frac{PV}{Nk\theta} = 1 + \tilde{\theta}^{-1} \left\{ -k_m \frac{m}{6} \left[\alpha(m) + 2\frac{g_m}{g} \right] \tilde{V}^{-\frac{m}{3}} + k_n \frac{n}{6} \left[\alpha(n) + 2\frac{g_n}{g} \right] \tilde{V}^{-\frac{n}{3}} \right\},$$

avec

$$g = \int_0^1 \sqrt{y}\, e^{-\frac{w(r) - w(0)}{k\theta}}\, dy.$$

$$g_m = \int_0^1 \sqrt{y}\, M(y)\, e^{-\frac{w(r) - w(0)}{k\theta}}\, dy \quad \text{et} \quad g_n = \int_0^1 \sqrt{y}\, N(y)\, e^{-\frac{w(r) - w(0)}{k\theta}}\, dy.$$

L'équation de l'état d'équilibre liquide-vapeur est obtenue en égalant les potentiels chimiques de la phase liquide et de la phase vapeur :

$$\mathrm{Log}\frac{PV}{Nk\theta} = \frac{w(0)}{2k\theta} - \mathrm{Log}\,\gamma - \mathrm{Log}\,(2\pi\rho g) + \frac{PV}{Nk\theta},$$

où ρ est un coefficient qui caractérise l'analogie cristalline utilisée.

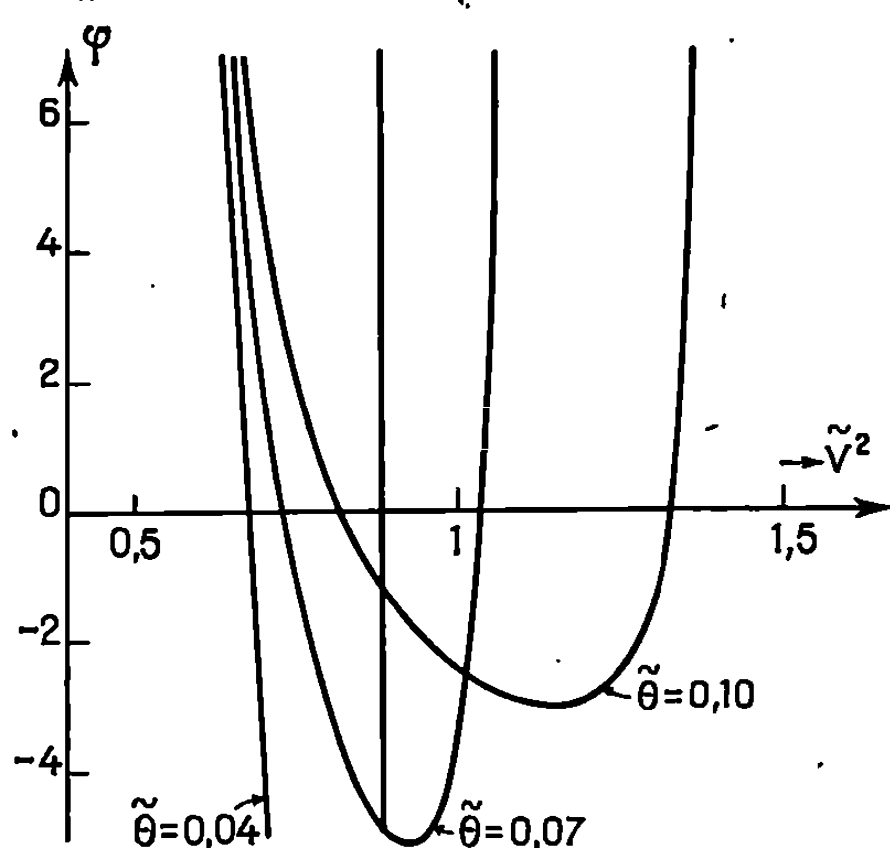


Fig. 1.

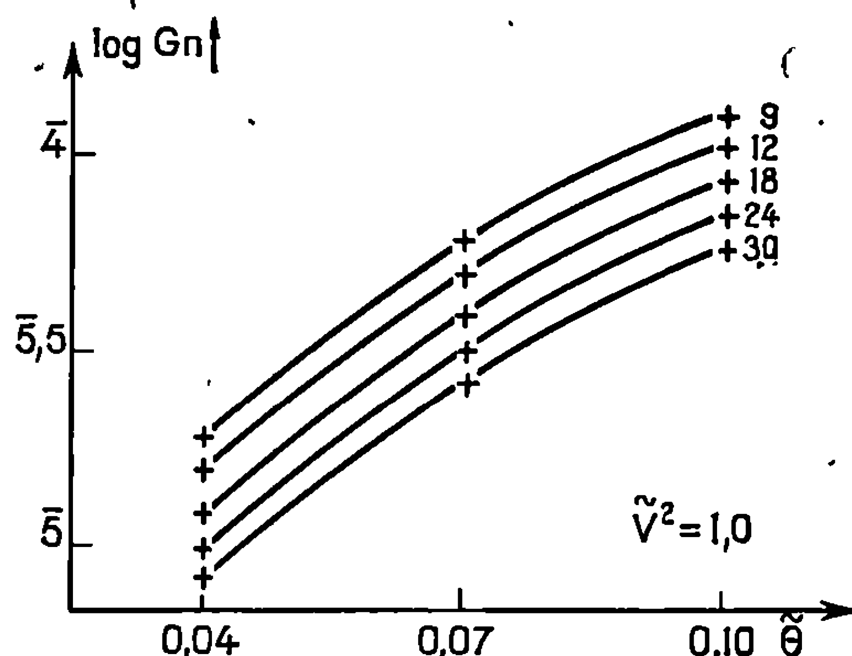


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de l'écart à l'équilibre en fonction du volume réduit.

Fig. 2. — Variation des intégrales g en fonction de la température réduite pour les exposants 9, 12, 18, 24, 30 de la répulsion.

On peut définir une fonction φ :

$$\varphi = \log_e \frac{P^0 V^0}{PV}$$

qui exprime l'écart présenté par la phase liquide (pression P, volume V) par rapport à l'état d'équilibre thermodynamique (pression P^0, volume V^0) avec la phase gazeuse [4]. Cette fonction s'exprime de la manière suivante en fonction des coordonnées réduites $\tilde{\theta}$ et $\tilde{V}$:

$$\varphi = \frac{1}{2\tilde{\theta}}\left\{ -k_m\left[\alpha(m)\left(1 + \frac{m}{3}\right) + 4\frac{g_m}{g}\right]\tilde{V}^{-\frac{m}{3}} + k_n\left[\alpha(n)\left(1 + \frac{n}{3}\right) + 4\frac{g_n}{g}\right]\tilde{V}^{-\frac{n}{3}}\right\}$$
$$- \mathrm{Log}\left[1 + \tilde{\theta}^{-1}\left\{ -\frac{m}{6}k_m\left[\alpha(m) + 2\frac{g_m}{g}\right]\tilde{V}^{-\frac{m}{3}} + \frac{n}{6}k_n\left[\alpha(n) + 2\frac{g_n}{g}\right]\tilde{V}^{-\frac{n}{3}}\right\}\right]$$
$$+ 1 - \mathrm{Log}\,\gamma - \mathrm{Log}\,(2\pi\rho g).$$

Les calculs qui vont suivre ont été effectués dans le cas des cinq potentiels suivants : (6-9), (6-12), (6-18), (6-24) et (6-30).

Les intégrales g, g_m et g_n ont été calculées par la méthode des trapèzes avec un pas de 10^{-4} pour y. Le critère de convergence relatif à la borne supérieure est d'arrêter la sommation au moment où le $n^{\text{ième}}$ trapèze donne pour les trois intégrales une contribution inférieure à un infiniment petit, ici 10^{-8}.

Le calcul des intégrales g, g_m et g_n et de la fonction caractéristique φ se traduit par les courbes 1 et 2. Ces résultats théoriques et numériques sont le point de départ de l'étude de l'équilibre liquide-vapeur.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(¹) J. E. Lennard-Jones et A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 163, 1937, p. 53.

(²) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss et R. B. Bird, *Molecular theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, New York, 1964.

(³) H. Brusset, L. Kaiser et F. Perrin, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 260-274.

(⁴) H. Brusset, L. Kaiser et D. Depeyre, *Conditions d'application du modèle cellulaire* (*J. Chim. Phys.*) (sous presse).

(*Centre de Recherches de Chimie,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier, Paris,* 3e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Perte d'énergie cinétique totale d'ions* H^+ *et* H_2^+ *au cours d'une neutralisation par échange de charge suivie d'une réonisation par collisions sur des molécules gazeuses.* Note (*) de MM. **Michel Catté, André Pentenero** et **Pierre Le Goff**, présentée par M. Maurice Letort.

On montre que cette perte d'énergie cinétique totale dans les deux processus, mesurée à ± 2 eV près est voisine de 20 eV et qu'elle est indépendante de la nature du gaz cible réionisant et de l'énergie cinétique des ions.

On sait depuis les travaux d'Amdur (1) que les réactions d'échange de charge subies par des particules ayant des énergies de l'ordre de 1000 eV se font sans perte appréciable d'énergie cinétique.

Nous avons décrit dans une Note antérieure (2) un appareil qui permet la neutralisation par transfert de charge d'un faisceau ionique puis la réionisation des particules neutres ainsi formées. Le but du présent travail a été d'utiliser cet appareil pour établir le bilan d'énergie cinétique des particules neutralisées puis réionisées et d'obtenir ainsi indirectement une valeur maximale de la perte d'énergie cinétique lors du transfert de charge.

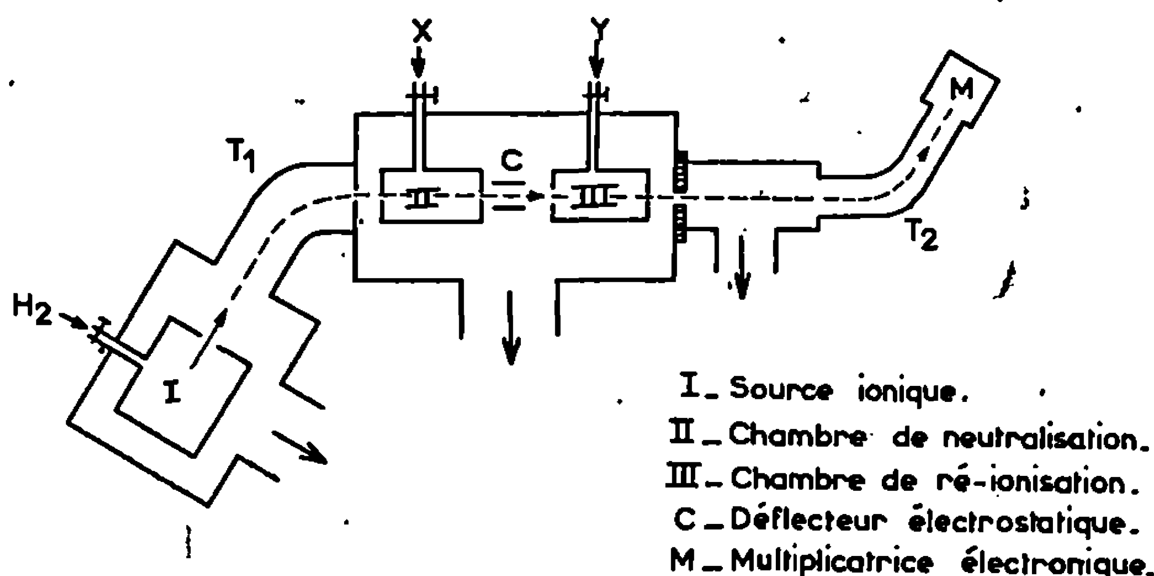


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

Technique opératoire. — L'appareil précédemment décrit a été modifié, par l'adjonction entre la source ionique et l'ensemble des deux chambres de collision, d'un électroaimant séparateur T_1 à la sortie duquel un faisceau d'ions de masse et d'énergie cinétique bien déterminée pénètre dans les chambres de neutralisation (II) et de réionisation (III) (*fig.* 1).

Les inductions produites par les électroaimants T_1 et T_2 sont ajustées de façon telle qu'il soit nécessaire d'appliquer sur le tube séparateur T_2, électriquement isolé, un potentiel V_1 (de l'ordre de 5 V) négatif par rapport à celui des chambres de collision pour focaliser un faisceau d'ions

donné sur la fente d'entrée de la multiplicatrice électronique M en l'absence de toute collision.

Supposons maintenant que des collisions se produisent dans les chambres II et III et qu'une tension soit appliquée sur le déflecteur électrostatique C (de sorte que le faisceau qui pénètre dans la chambre III soit constitué de particules neutres), toutes les autres caractéristiques de l'appareil demeurant inchangées. On observe alors que pour rétablir la focalisation du faisceau d'ions précédent, il faut appliquer au tube T_2 une tension V_2 supérieure à V_1 en valeur absolue et par conséquent réaccélérer les ions.

La différence $\Delta V = |V_2 - V_1|$ est donc une mesure de la perte d'énergie cinétique totale des particules au cours de l'un et/ou l'autre des deux processus de transfert de charge et de réionisation.

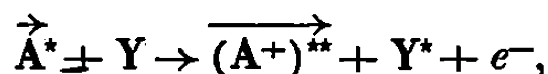
En outre, en modifiant V_2, on peut balayer électrostatiquement un pic ce qui permet d'évaluer la dispersion énergétique du faisceau arrivant en M.

Bilan énergétique. — La réaction de neutralisation des ions incidents, éventuellement excités dans la chambre II s'écrit :



$$\overrightarrow{(A^+)^*} + X \rightarrow \vec{A}^* + (X^+)^*.$$

La réaction de réionisation dans la chambre III s'écrit



$$\vec{A}^* + Y \rightarrow \overrightarrow{(A^+)^{**}} + Y^* + e^-,$$

ΔV, qui mesure la différence des énergies cinétiques de l'ion initial $\overrightarrow{(A^+)^*}$ et de l'ion final $\overrightarrow{(A^+)^{**}}$ dépend de huit termes :

— la différence des énergies d'excitation de ces deux ions (qui est nulle dans le cas particulier de l'ion H^+),

— l'énergie d'ionisation de la première molécule cible $E(X^+, X)$,

— les énergies d'excitation des deux particules formées $(X^+)^*$ et Y^*,

— les énergies cinétiques de ces deux particules,

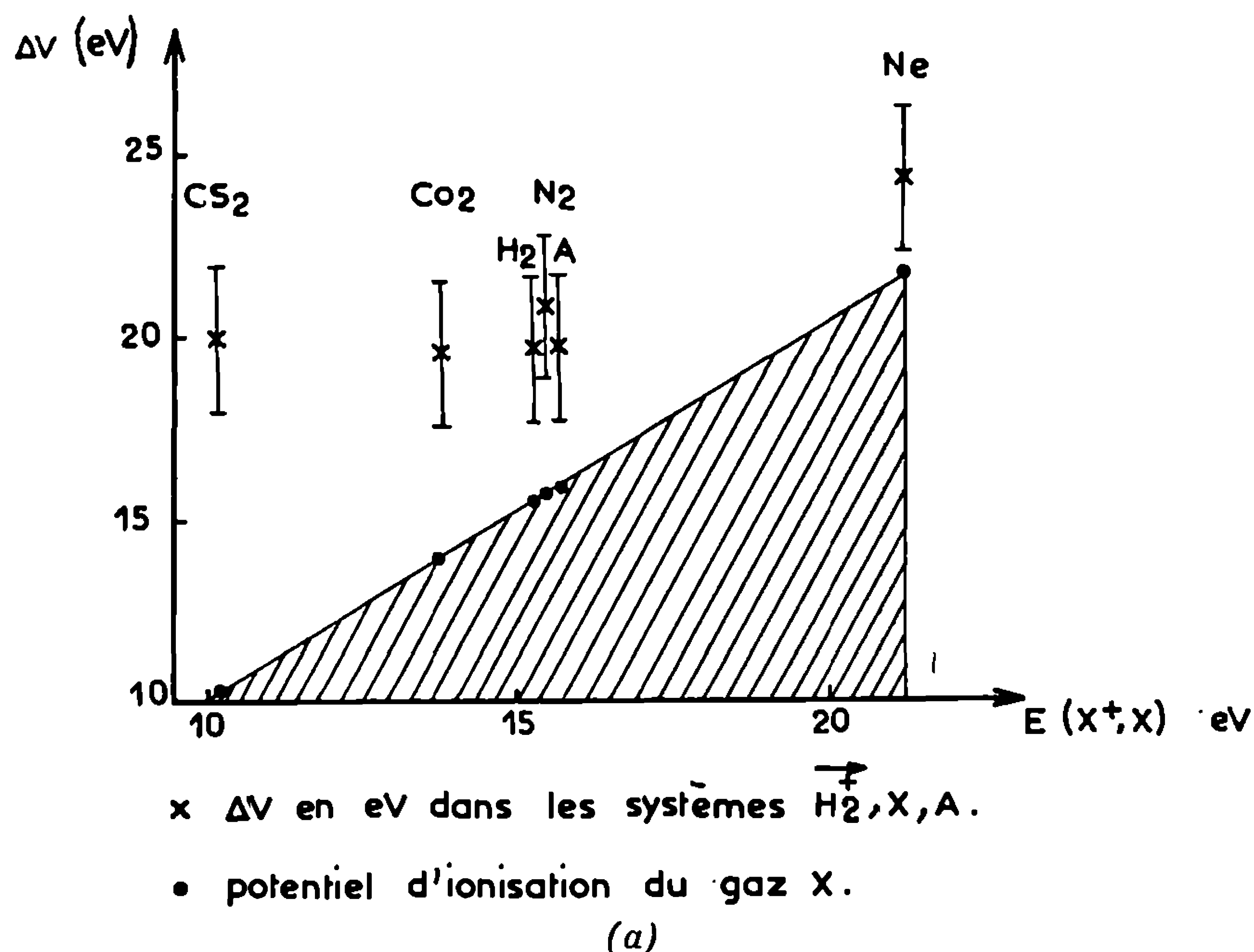
— l'énergie cinétique de l'électron formé,

— l'énergie lumineuse émise lors d'éventuels changements d'états d'excitation de la particule incidente.

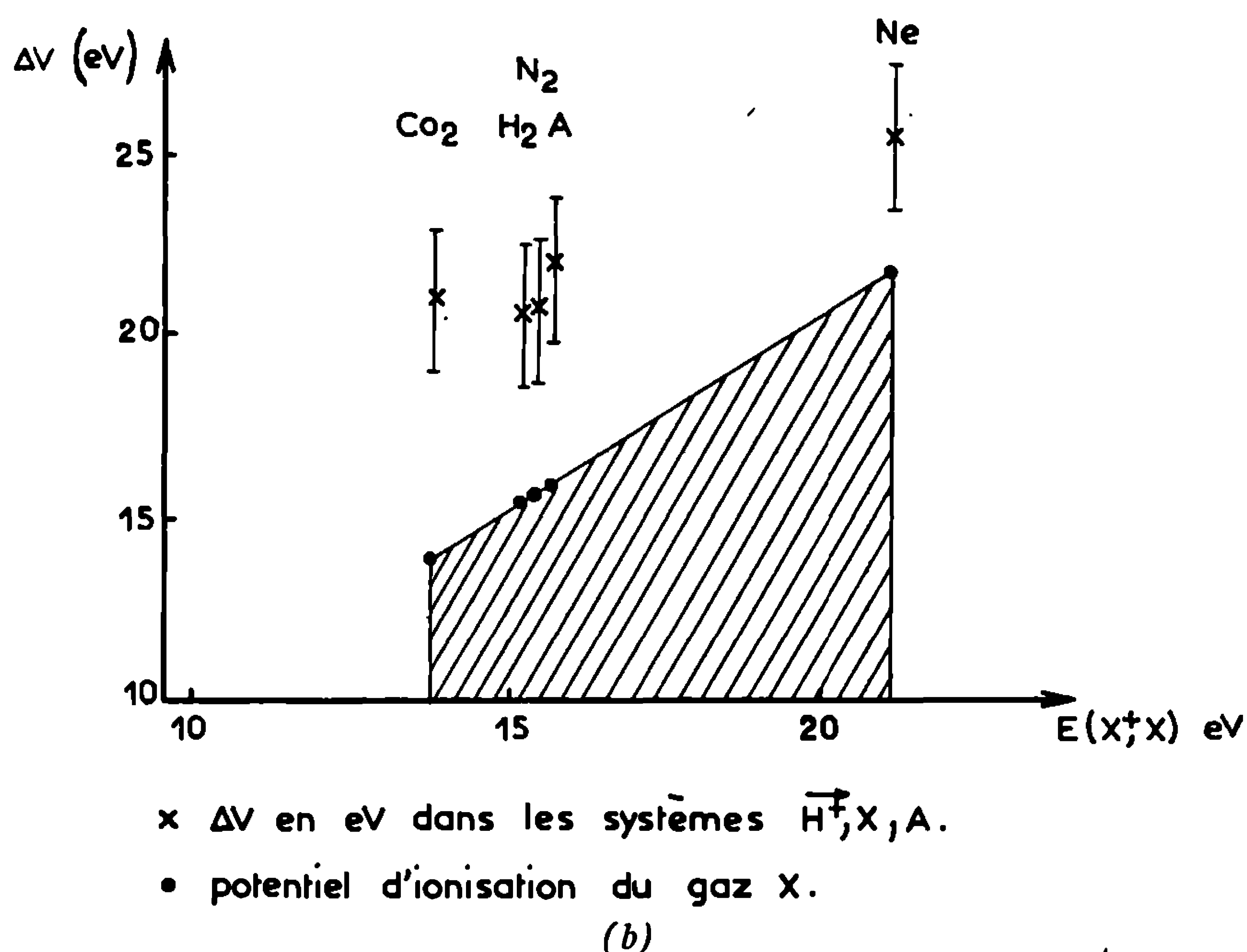
Résultats expérimentaux. — Nous avons utilisé un faisceau incident composé d'ions H^+ ou d'ions H_2^+ à des énergies variables entre 1000 et 3 000 eV; nous avons utilisé comme gaz X (cible de neutralisation) l'un des gaz suivants : N_2, A, Ne, CO_2, CS_2, H_2 et comme gaz Y (cible de réionisation) N_2, A, Ne, CO_2, H_2.

Nous avons constaté que ΔV est indépendant de l'énergie cinétique de l'ion incident et de la nature du gaz Y. Pour les ions H^+ et H_2^+, ΔV vaut 20 ± 2 eV lorsque le gaz X est : N_2, A, CO_2, CS_2 ou H_2, et ΔV vaut 25 ± 2 eV lorsque X est Ne.

Enfin la dispersion énergétique est de l'ordre de 18 eV au lieu de 12 eV pour le faisceau incident.



(a)



(b)

Fig. 2. — Perte d'énergie cinétique ΔV en fonction de l'énergie d'ionisation du gaz cible « neutralisant ».

(*a*) Système $\vec{H}_2^+$, X, A; (*b*) Système $\vec{H}^+$, X, A.

Discussion. — Sur la figure 2, on a porté les valeurs expérimentales de ΔV en fonction de l'énergie d'ionisation E(X^+, X) des gaz cibles X utilisés. On remarque que :

— lorsque E(X^+, X) est peu différent du potentiel d'ionisation de l'ion incident l'énergie nécessaire à l'ionisation de X pourrait théori-

quement ne provenir que de l'énergie fournie par la neutralisation de l'ion incident; l'expérience montre qu'un excédent de l'ordre de quelques électrons-volts est prélevé sur l'énergie cinétique de l'ion incident;

— lorsque $E(X^+, X)$ est inférieur à l'énergie d'ionisation de l'ion incident, l'excès d'énergie fournie par la neutralisation ne peut naturellement pas être utilisé à réaccélérer la particule neutre rapide dans la direction même du vecteur vitesse de l'ion incident, elle se trouve donc dissipée dans l'un ou l'autre des divers processus secondaires que nous avons énumérés;

— lorsque $E(X^+, X)$ est supérieur à l'énergie d'ionisation de l'ion incident (cas du néon) la différence entre ces deux énergies doit être prélevée sur l'énergie cinétique de l'ion incident pour que l'échange de charge puisse se faire. On constate effectivement que tous les points expérimentaux se trouvent hors de la zone hachurée et qu'ils correspondent tous à un « prélèvement » excédentaire d'énergie cinétique de l'ordre de quelques électrons-volts.

Conclusion. — Faute de précision suffisante, la méthode employée ne pouvait *a priori* prétendre apporter des renseignements sur les états électroniques des particules après collision.

Elle permet par contre :

— de donner l'ordre de grandeur de la perte d'énergie cinétique ΔV et de montrer que celle-ci ne dépend pas du gaz réionisant Y;

— de mettre en évidence le faible accroissement de la dispersion énergétique des particules réionisées par rapports aux ions incidents;

— d'évaluer indirectement à quelques électrons-volts près l'énergie cinétique des particules neutres et la dispersion énergétique du faisceau neutre.

(*) Séance du 9 septembre 1968.

(1) Amdur et H. Pearlman, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 7.

(2) R. Lavertu, M. Catté, A. Pentenero et P. Le Goff, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1099.

(Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S., route de Vandœuvre, Villers-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Susceptibilités magnétiques expérimentales de quelques composés ternaires de formule* I_2, IV, VI_3 (I = Cu, IV = Ge *ou* Sn, VI = S, Se, *ou* Te). Note (*) de M[lle] **Nicole Baeteman** et M. **Jean Baudet**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La susceptibilité magnétique des composés du type (I_2, IV, VI_3) a été mesurée à la température ambiante et en fonction de la température. Cette grandeur est indépendante de T et n'obéit pas aux lois d'additivité.

1. Préparation. — Les composés I_2, IV, VI_3 (I = Cu, IV = Ge ou Sn, VI = S, Se ou Te) sont préparés par union directe des éléments mélangés en proportions stœchiométriques [(1), (2)]. Les constituants en bloc, ou en poudre sont introduits dans une ampoule de quartz scellée sous un vide de 10^{-2} mm de mercure.

L'ampoule est chauffée à 100° au-dessus du point de fusion du composé désiré, pendant 24 h. Les propriétés cristallines et électriques de ces composés ont été étudiés par Rivet Gorochov et Flahaut (3).

Nous avons fait au moins trois préparations de chacun de ces composés afin d'étudier leurs propriétés magnétiques.

2. Mesure des susceptibilités magnétiques moyennes a température ambiante. — Les susceptibilités magnétiques des composés ont été déterminées à l'aide d'une balance de Weiss, Foex et Forrer (4).

Les déterminations ont lieu sur les produits bruts broyés. Les composés soufrés ont été préalablement lavés au sulfure de carbone.

L'ensemble des résultats est donné au tableau I, où nous avons porté :

1° la nature du composé;

2° la masse molaire;

3° la susceptibilité magnétique moyenne spécifique;

4° la susceptibilité magnétique moyenne molaire.

Tableau I.

Susceptibilités magnétiques des composés I_2 IV VI_3.

Produit.	Masse molaire.	Susceptibilités magnétiques ($-\chi \times 10^6$). spécifique.	molaire.
Cu_2SnS_3	341,96	0,387	132,3
Cu_2SnSe_3	482,65	0,306	147,7
Cu_2SnTe_3	628,57	0,272	170,9
Cu_2GeS_3	295,86	0,296	87,6
Cu_2GeSe_3	436,55	0,162	70,7
Cu_2GeTe_3	582,47	0,284	165,4

3. Étude de la variation thermique des susceptibilités magnétiques des composés. — Les composés ont été agglomérés à l'aide d'une

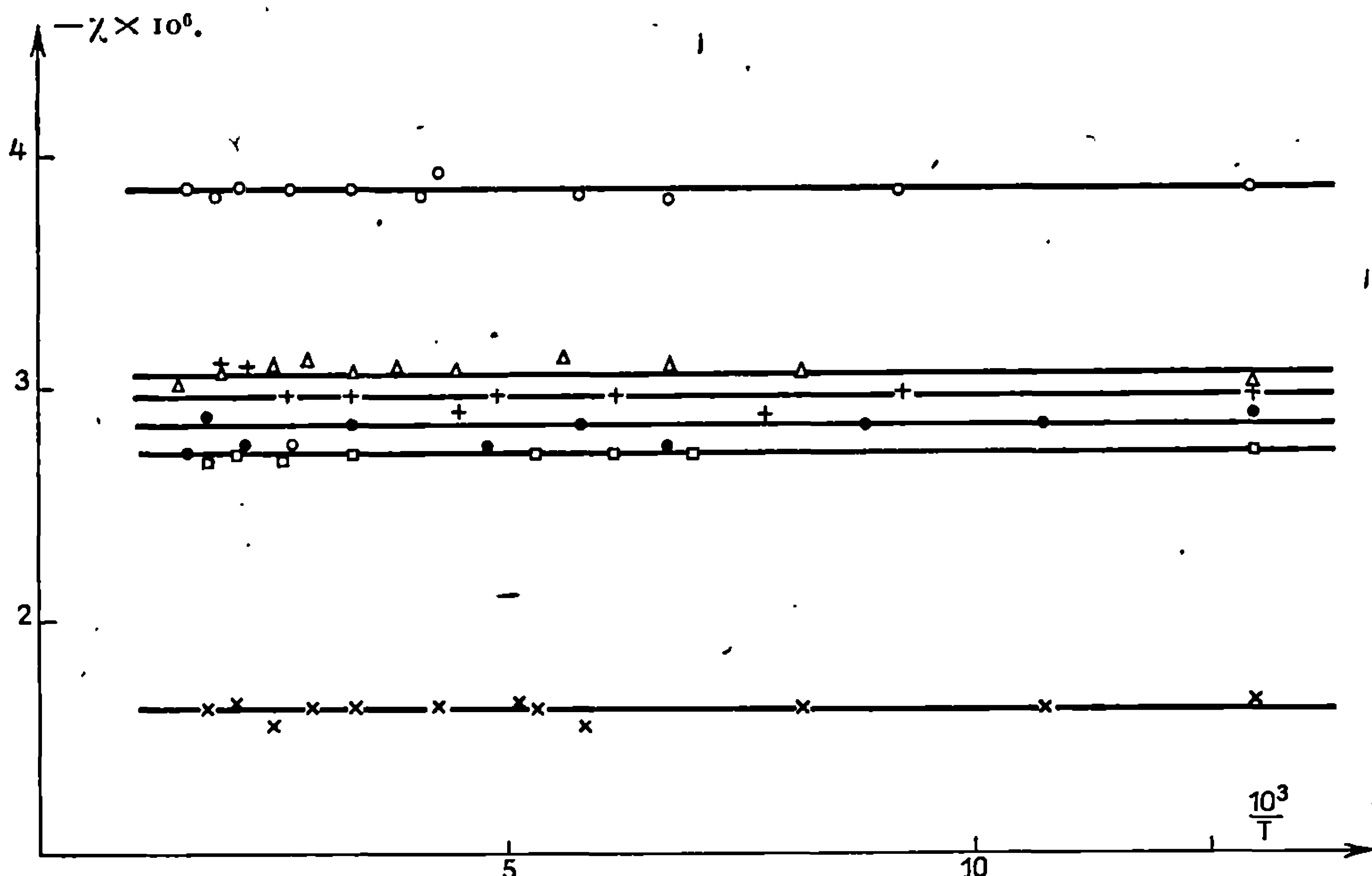
pastilleuse en « plexiglass », en petits cylindres de dimensions :

$$\Phi = 6 \text{ à } 7 \text{ mm}, \qquad h = 3 \text{ à } 4 \text{ mm}$$

et de poids $0{,}5 < P < 1$ g.

Les mesures ont été faites à l'aide d'une balance magnétique ([5]) entre la température d'ébullition de l'azote liquide (—196°C) et une température d'environ 400°C (début de la décomposition).

Les mesures ont été faites en plaçant successivement la pastille, l'axe de compression parallèle, puis perpendiculaire au champ magnétique.



Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

○ Cu_2SnS_3; + Cu_2GeS_3;
△ Cu_2SnSe_3; × Cu_2GeSe_3;
□ Cu_2SnTe_3; ● Cu_2GeTe_3.

Les résultats sont identiques pour les deux positions ce qui est en accord avec la structure tétraédrique du composé.

L'ensemble des résultats est groupé dans le graphique.

A la précision des mesures, les susceptibilités magnétiques sont indépendantes de la température.

4. Conclusion. — Tous les composés sont diamagnétiques et leur susceptibilité est indépendante de la température. Ce résultat est en accord avec la valence de l'ion Cu^+ dans ces composés.

— De plus la susceptibilité indépendante de la température montre que les composés sont très proches de la stœchiométrie ([6]), donc purs.

Le remplacement d'un atome de Germanium par un atome d'étain dans un composé à caractère organique se traduit par une augmentation du diamagnétisme molaire de l'ordre de $\Delta\chi = 14$:

$$\chi[Sn(C_4H_9)_4] - \chi[Ge(C_4H_9)_4] = 14 \quad (^7).$$

Alors que dans ces composés la variation est très différente

$$\chi[(Cu_2SnS_3)] - \chi[(Cu_2GeS_3)] = 45,$$
$$\chi[(Cu_2SnSe_3)] - \chi[(Cu_2GeSe_3)] = 77,$$
$$\chi[(Cu_2SnTe_3)] - \chi[(Cu_2GeTe_3)] = 5,5.$$

Elle est beaucoup plus grande pour les composés du soufre et du Sélénium à caractère semi-conducteur et plus petite pour les composés du tellure à caractère métallique.

Ces écarts aux lois d'addivivité du diamagnétisme pourraient être dus à un taux important d'impuretés, mais cette hypothèse est peu compatible avec la constance de la susceptibilité magnétique. Ces écarts caractérisent vraisemblablement la nature de la liaison chimique dans ces composés.

(*) Séance du 8 juillet 1968.

(1) J. Rivet, J. Flahaut et P. Laruelle, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 161.
(2) J. Rivet, *Thèse*, Paris, 1965.
(3) J. Rivet, O. Gorochov et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 178.
(4) A. Pacault, A. Vankerckhoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien, *J. Chim. Phys.*, 49, n° 9, 1952, p. 470-473.
(5) A. Pacault, J. Duchène et J. Baudet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3641.
(6) J.-J. Adou et J. Baudet, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 10, 1967, p. 1540.
(7) N. Baeteman et J. Baudet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 288.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences d'Abidjan, B. P. n° 4322,
Abidjan, Côte-d'Ivoire.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du complexe hexogène-sulfolane.* Note (*) de Mme **Berthe Rérat**, MM. **Jean Berthou**, **André Laurent** et **Claude Rérat**, présentée par M. Jean Wyart.

On a déterminé la structure cristalline du complexe hexogène-sulfolane $(CH_2)_3(NNO_2)_3, (CH_2)_4SO_2$, par application de la méthode de l'addition symbolique aux 2 678 facteurs de structure mesurés au moyen d'un diffractomètre automatique. La molécule d'hexogène a une structure en chaise dans laquelle deux groupements nitro sur trois sont en position équatoriale. Le cycle pentagonal de la molécule de sulfolane n'a pas une conformation plane.

La structure cristalline de la cyclo-triméthylène-trinitramine ou 1.3.5-trinitro-hexahydro-triazine, encore appelée hexogène, a été déterminée par P. M. Harris [1]. Ce composé forme un complexe 1 : 1 avec la tétraméthylène-sulfone ou sulfolane qui est liquide à température ordinaire et dont la structure n'est pas connue. L'étude suivante a été entreprise pour déterminer la conformation des molécules d'hexogène et de sulfolane et la nature des liaisons intermoléculaires à l'intérieur du complexe à l'état cristallin.

La synthèse du complexe a été réalisée pour la première fois par M. C. Michaud. Ses propriétés chimiques et physicochimiques ont été étudiées par M. C. Michaud, Mme S. Bonjean-Lepage, M. H. Merx et M. G. Poulain (publication en cours). Son spectre infrarouge est approximativement la juxtaposition des spectres de l'hexogène et du sulfolane.

Les cristaux appartiennent au système triclinique et ont pour paramètres :

$$a = 10,227 \pm 0,006 \text{ Å}; \quad b = 11,269 \pm 0,006 \text{ Å};$$
$$c = 6,234 \pm 0,004 \text{ Å} \ (\text{Cu}, \lambda K_{\alpha_1} = 1,5405 \text{ Å});$$
$$\alpha = 100°,5 \pm 0°,1; \quad \beta = 85°,8 \pm 0°,1; \quad \gamma = 79°,4 \pm 0°,1; \quad Z = 2.$$

La mesure des intensités a été effectuée dans l'espace à trois dimensions à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens » AED, avec le rayonnement K_{α_1} du cuivre, en utilisant la méthode des cinq points (cristal et compteur mobiles). Le cristal avait approximativement pour dimensions $0,4 \times 0,3 \times 0,2$ mm³ et son axe d'allongement c était orienté parallèlement à l'axe φ. On a exploré la sphère réciproque jusqu'à un angle de Bragg de 71°, ce qui a permis de mesurer 2 678 réflexions des strates $hk0$ à $hk7$.

La préparation sur bande perforée des données nécessaires pour réaliser cette exploration (angles θ, χ, φ) de même que le traitement des mesures brutes (soustraction du fond continu, correction de Lorentz-polarisation, calcul de l'erreur quadratique moyenne σ sur chaque mesure d'intensité) étaient réalisés au moyen d'un ordinateur « Pallas » N 32. On a considéré comme nulles 290 réflexions d'intensité inférieure à $2,7\,\sigma$.

Les facteurs de structure observés ont été ajustés à l'échelle absolue par la méthode de Wilson, puis on a calculé les facteurs normalisés E

dans le but d'appliquer la méthode d'addition symbolique pour la détermination des phases.

Les tests statistiques classiques ainsi que le tracé de la courbe N(z), pour l'ensemble des réflexions mesurées, ont montré que le cristal est centrosymétrique. On trouve :

$$\langle |E| \rangle = 0{,}800, \qquad \langle |E|^2 \rangle = 1{,}015, \qquad \langle \big| |E|^2 - 1 \big| \rangle = 0{,}950,$$

contre 0,798, 1,000 et 0,968 pour une structure centrosymétrique.

L'ordinateur « Pallas » a encore été utilisé pour établir la liste des triplets H, H', H-H' susceptibles d'entrer dans une relation de type Σ_2 de Karle et Hauptmann,

$$s E_H \sim s \sum_{H'} E_{H'} . E_{H-H'},$$

avec, pour chaque triplet, la valeur de la probabilité :

$$P_+(E_H) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{th} \left[\frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} |E_H| \sum_{H'} E_{H'} . E_{H-H'} \right], \qquad \text{où} \quad \sigma_n = \sum_j Z_j^n.$$

Les signes imposés au départ étaient les suivants :

h, k, l.	*s* |E|.	*h, k, l.*	*s* |E|.
$\bar{2}$ 9 1	+3,54	6 8 0	*b* 3,30
3 3 5	—3,45	$\bar{1}$ $\bar{7}$ 5	*c* 3,29
9 $\bar{1}$ 0	+2,89	0 $\bar{2}$ 2	*d* 2,88
$\bar{1}$ $\bar{6}$ 1	*a* 2,58	6 2 4	*f* 2,86

L'utilisation des relations de type Σ_2 a permis de déterminer les signes (absolus ou symboliques) de 363 réflexions pour lesquelles $|E| \geq 1{,}5$, et en même temps d'établir la relation $a = b = -c = d = f$, qui permet de réduire les cinq signes symboliques à un seul, *a* par exemple.

Deux séries de sections de densité électronique parallèles au plan (001), utilisant comme coefficients de Fourier les 363 facteurs normalisés avec leur signe, ont été calculées en attribuant à *a* les signes + et — successivement. Elles ont permis de reconnaître rapidement que la seule configuration atomique chimiquement acceptable correspondait à *a* négatif. On a pu, dans ce dernier cas, déceler immédiatement les positions de 21 atomes sur les 22 contenus dans le complexe (hydrogènes exclus), l'atome manquant étant un atome de carbone du cycle du sulfolane. Sa position a été déterminée approximativement par l'utilisation de modèles moléculaires classiques. L'affinement des positions atomiques a ensuite été effectué par la méthode des moindres carrés, dans l'espace à trois dimensions, d'abord en utilisant un facteur de température moyen B, ce qui a donné un facteur résiduel R = 0,22, puis des facteurs de température atomiques isotropes, jusqu'à l'obtention d'un facteur R = 0,17. En introduisant les facteurs de température anisotropes, le facteur R tombe à 0,12 après deux cycles. Les paramètres atomiques obtenus pour R = 0,17

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques (.10[4]) *et facteurs de température isotropes* (.10[2]) *pour* R = 0,17.

	x.	y.	z.	B ($Å^2$).
S	1 214	1 009	3 694	332
O 1	1 230	— 217	2 471	524
O 2	— 5	1 889	3 924	552
C 1	1 752	916	—3 673	444
C 2	3 272	822	—4 061	504
C 3	3 482	1 756	4 439	508
C 4	2 635	1 549	2 566	512
O 11	4 058	4 048	2 328	580
O 12	5 253	5 425	2 565	564
N 11	4 184	5 121	2 661	408
N 12	3 016	6 035	3 348	336
C 11	3 135	7 235	2 902	360
O 21	4 382	8 525	629	492
O 22	3 199	8 214	—2 111	492
N 21	3 546	8 032	— 384	368
N 22	3 027	7 202	604	340
C 21	1 769	6 920	— 248	428
O 31	1 531	4 906	—2 960	536
O 32	1 522	3 821	— 407	604
N 31	1 588	4 768	—1 106	388
N 32	1 631	5 773	491	424
C 31	1 759	5 662	2 743	352

sont donnés au tableau I. (Ces valeurs n'ont pratiquement pas été modifiées par les cycles d'affinement ultérieurs.)

La molécule d'hexogène a une structure en chaise et, des trois groupements NO_2, deux sont en position équatoriale contrairement à ce que l'on observe dans le cristal d'hexogène ([1]), où deux groupements NO_2 sont en position axiale. Le passage d'une conformation à l'autre peut s'effectuer par l'intermédiaire de la structure en bateau. Les longueurs des liaisons covalentes et les valeurs des angles de valence ne subissent pas de modification significative.

Dans la molécule de sulfolane l'atome de soufre a une structure tétraédrique avec un angle CSC de 98°. Les angles du cycle pentagonal sont d'ailleurs tous inférieurs à 108° (moyenne : 103°,8) et ce cycle est plissé en forme de chaise. Les liaisons SO sont doubles (1,42; 1,45 Å); les liaisons SC et CC sont simples (SC = 1,78; 1,82 Å; CC = 1,54; 1,56; 1,51 Å).

(*) Séance du 16 septembre 1968.

([1]) P. M. HARRIS, R. F. Project 622, Contract AF 18 (600)-1371, 1959, Air Force Office of Scientific Research, Air Research and Development Command, Washington 25, D. C.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine*
et *Centre d'Études de Vaujours,*
Commissariat à l'Énergie atomique,
B. P. n° 7, *Sevran, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Comportement de l'acide phosphoreux dans les solvants peu polaires. Existence d'un complexe acide-anion.* Note (*) de MM. **Alain Francina**, **Alain Lamotte** et **Jean-Claude Merlin**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons mis en évidence l'existence de l'acide phosphoreux sous forme de complexe acide-anion dans les solvants peu polaires tels que l'acétone et le diméthylformamide. La présence de ce complexe a été révélée par les méthodes potentiométrique et conductimétrique. La présence d'une liaison hydrogène intermoléculaire a été confirmée par résonance magnétique nucléaire.

L'acide phosphoreux se comporte dans l'eau comme un diacide ($K_1 = 5,1.10^{-2}$ et $K_2 = 1,8.10^{-7}$ à 18°C). Le même comportement est observé dans les solvants polaires comme les alcools. Cependant dans les solvants peu polaires il apparaît, lors des dosages, un troisième point d'équivalence *a priori* inattendu et qui correspond à un rapport : (base)/(H_3PO_3) de 0,5, c'est-à-dire à la demi-neutralisation de la première acidité. La formation de tels complexes acide-anion, lors des dosages dans les solvants précités, a déjà été observée mais uniquement dans le domaine des acides organiques (acides carboxyliques et dérivés phénoliques). La résonance magnétique nucléaire montre une variation du déplacement chimique du proton acide en fonction de la concentration et de la température, variation significative de la présence d'une liaison hydrogène intermoléculaire dans les solutions de H_3PO_3 dans ces solvants.

1. Partie expérimentale. — Le diméthylformamide et l'acétone utilisés sont des produits « Merck » dont nous avons chiffré par dosage les impuretés acides à 0,2 %. Des problèmes de solubilité nous ont limités pour l'instant à un nombre réduit de solvants. Pour les dosages potentiométriques et conductimétriques, les bases utilisées sont la potasse éthanolique, l'hydroxyde de tétraméthylammonium et l'hydroxyde de tétrabutylammonium; ces deux dernières sont en solution dans un mélange isopropanol-méthanol. Les électrodes au calomel et en verre sont spécialement adaptées au milieu de titrage. Toutes les opérations ont lieu sous azote. L'appareillage adapté à ces dosages en milieu non aqueux a été déjà décrit (1). Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été réalisés sur un spectromètre « Varian » A 60. Les déplacements chimiques, δ, exprimés en parties par million sont calculés en prenant le tétraméthylsilane comme référence interne.

2. Résultats. — 1° *Potentiométrie et conductimétrie.* — Les résultats sont donnés sous forme de courbes (*fig.* 1 et 2). On constate d'une manière générale l'obtention de trois points d'équivalence pour des rapports

(base)/(H_3PO_3) de 0,5, 1 et 2. L'influence de la base se révèle très importante en ce qui concerne la forme des courbes :

— Sur la figure 1, trois sauts de potentiel très nets sont observés. Cependant, la localisation du premier point d'équivalence est fortement gênée par le début de précipitation du sel monopotassique. La courbe relative au dosage conductimétrique est une courbe en N, déformée par la présence du précipité.

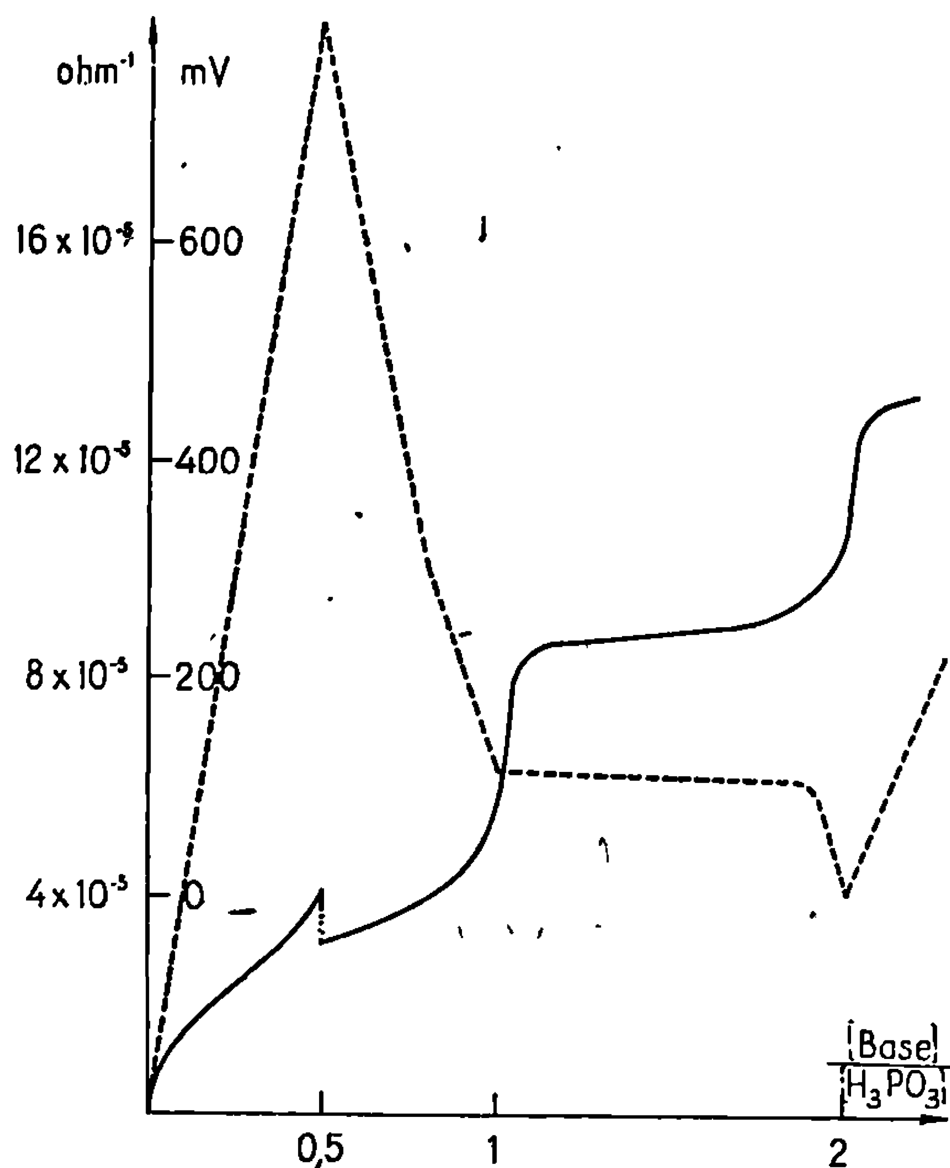


Fig. 1. — Base = KOH.
——— Dosage potentiométrique;
----- Dosage conductimétrique.

— Sur la figure 2, le troisième saut de potentiel est peu net. On en améliore l'importance par addition de perchlorate de tétrabutylammonium (au minimum 10 g pour 50 ml de solution à la solution à titrer). La hauteur du dernier saut augmente alors au détriment de celle du deuxième. La courbe relative au dosage conductimétrique est une courbe « chaise ». La différence entre les différentes formes de courbes conductimétriques provient de la grosseur du cation [6].

— L'addition d'alcool éthylique aux solvants de dosage fait disparaître le premier point d'équivalence. La disparition est progressive et fonction de la concentration en alcool. Elle est totale pour un taux en alcool de 10 %.

2° *Résonance magnétique nucléaire.* — Contrairement aux spectres obtenus dans l'eau et le dioxane [3] où figurent un pic relatif au déplacement chimique du proton acide du groupement —OH et un doublet caractéristique du couplage H-P, seul le pic figure sur les spectres obtenus

sur des solutions (0,1 à 1 M) dans le diméthylformamide et l'acétone. Cependant, le doublet apparaît sur le spectre lorsque l'addition d'alcool aux solvants étudiés dépasse 10 %.

Nous avons observé une variation du déplacement chimique δ relatif au proton acide en fonction de la température et de la concentration. Ainsi, pour une solution M/2 d'acidé phosphoreux dans le diméthylformamide, δ passe de $-5,80$ à $-5,40.10^{-6}$ lorsque la température augmente

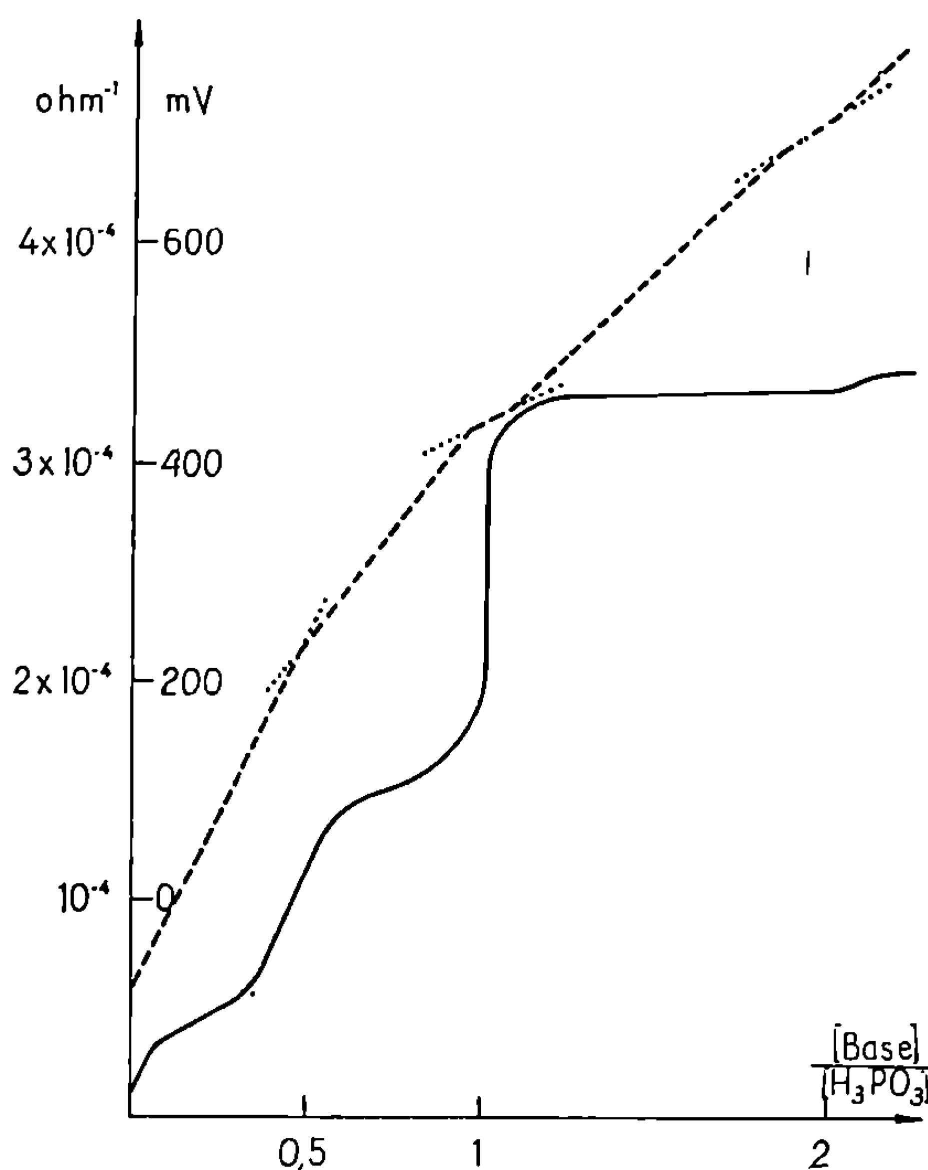
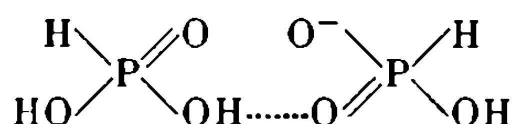


Fig. 2. — Base = Bu_4NOH.
——— Dosage potentiométrique;
- - - - - Dosage conductimétrique.

de 33 à 120°C et δ est de $-5,80$, $-5,55$, $-5,40$ et $-5,25.10^{-6}$ pour des concentrations respectives M/2, M/3, M/4 et M/5 (33 ± 0,5°C).

3. Interprétation des résultats. — L'apparition du point d'équivalence supplémentaire, surprenante au premier abord, s'explique d'après les travaux effectués dans de tels milieux sur les acides organiques et les dérivés phénoliques [([2]), ([4]), ([5]), ([6])]. Ce saut supplémentaire est expliqué par la formation d'un complexe acide-anion. Une molécule d'acide serait liée à un anion par liaison hydrogène et, nous basant sur les résultats obtenus pour les dérivés organiques nous pensons logique d'admettre, au cours du dosage, la formation du complexe :



D'après les résultats obtenus en résonance magnétique nucléaire, l'existence d'une liaison hydrogène intermoléculaire dans les solutions d'acide phosphoreux dans les solvants utilisés ne fait aucun doute. Mais il faut alors envisager la présence de l'acide phosphoreux sous forme de dimère ou sous forme de complexe acide-anion.

Conclusion. — L'acétone et le diméthylformamide sont caractérisés par des constantes diélectriques dont les valeurs respectives sont 20,7 et 30,7. Ces valeurs relativement faibles permettent la formation de molécules dimères. Ces molécules se neutralisent en donnant naissance à un complexe acide-anion.

Nous étudions actuellement le comportement de l'acide phosphoreux dans d'autres solvants comme le dioxanne et l'acétonitrile ainsi que le comportement d'autres acides hypophosphoreux, phosphiniques et phosphoniques dans ces milieux. Nous espérons pouvoir ainsi expliquer les disparition et réapparition du doublet relatif au couplage H-P en fonction de la concentration et en fonction de l'addition de solvants polaires.

(*) Séance du 5 août 1968.

(1) A. Lamotte, *Thèse Doctorat ès sciences*, Lyon, 12 mai 1967.
(2) H. B. Van der Heijde, *Anal. Chim. Acta*, 16, 1957, p. 392.
(3) P. Bivel, F. Hossenlopf et J. P. Ebel, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 1227.
(4) J. S. Fritz et L. W. Marple, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 921.
(5) G. A. Harlow et D. B. Bruss, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1833.
(6) N. Van Meurs et E. M. A. F. Dahmen, *Anal. Chim. Acta*, 19, 1958, p. 64.

(*Centre de Chimie analytique, Laboratoire de Chimie analytique I, Faculté des Sciences de Lyon,*
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles familles de combinaisons soufrées et séléniées formées par les terres rares.* Note (*) de Mlle MICHELINE GUITTARD, Mme MAUD JULIEN-POUZOL, MM. PIERRE LARUELLE et JEAN FLAHAUT, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation et description cristallographique des composés L_3CuSiS_7 (avec L = La à Er et Y) et $L_3CuSiSe_7$ (avec L = La à Ho), et des composés La_3CuGeS_7, La_3AgSiS_7, La_3AgGeS_7, $La_3CuGeSe_7$ et $La_3AgSiSe_7$ qui sont les premiers termes de familles où le lanthane peut être remplacé par les lanthanides légers. Tous ces composés ont la même structure hexagonale, de groupe spatial $P6_3$.

Nous avons précédemment étudié l'ensemble des combinaisons formées entre les séléniures des terres rares L_2Se_3 et le séléniure de cuivre Cu_2Se [(1), (2)] ou le séléniure d'argent Ag_2Se (3). Au cours de ces recherches, nous avons constaté que la présence d'une faible proportion de séléniure de silicium $SiSe_2$ conduit à la formation de composés nouveaux dont un très grand nombre possède la même structure hexagonale. Dans la plupart des cas, nous avons retrouvé des composés de ce même type en remplaçant le silicium par la germanium, le cuivre par l'argent, ou le sélénium par le soufre. Ces composés, décrits ici pour la première fois, ont pour formule générale A_3BCX_7, où A représente la terre rare, B le cuivre ou l'argent, C le silicium ou le germanium et X le soufre ou le sélénium. Parmi les huit familles possibles, nous n'avons pu obtenir aucun représentant de la famille $L_3AgGeSe_7$.

Considérons tout d'abord la famille L_3CuSiS_7, qui possède le plus grand nombre de représentants dans les terres rares. Ces composés résultent de la combinaison de trois sulfures : L_2S_3, Cu_2S et SiS_2, et la détermination de la formule par voie chimique a présenté quelques difficultés. Seule la teneur en SiS_2 peut être évaluée avec précision : tandis que les composés L_3CuSiS_7 ne sont attaqués que très lentement par l'eau, la présence d'un excès de SiS_2 est décelée par un dégagement immédiat d'hydrogène sulfuré, au cours d'un traitement à l'eau. Les proportions respectives de la terre rare et du cuivre ont été évaluées par l'examen des diagrammes de diffraction de rayons X de produits de diverses compositions.

Le type structural de ces composés se retrouve, comme nous le montrerons prochainement, chez les sulfures doubles d'aluminium et de terre rare, et c'est sur des monocristaux de sulfure d'aluminium et de cérium que la structure a été établie, et a confirmé la formule chimique. Chaque maille contient deux motifs L_3CuSiS_7 dans le groupe spatial $P6_3$. Les six sites de la terre rare sont heptacoordinés (ce qui explique que ces composés ne se forment pas avec l'ytterbium ou le lutécium, qui n'admettent dans leurs sulfures L_2S_3 que la coordinence 6). Les deux atomes de cuivre occupent deux sites équivalents sur l'axe ternaire hélicoïdal, chacun à

l'intérieur d'une cavité octaédrique formée par les atomes de soufre; leur position dans cette cavité est dissymétrique, de telle façon qu'ils soient nettement plus proches de trois des atomes de soufre que des autres. Ceci explique que l'on puisse trouver sur ces sites des atomes qui sont plus souvent tétracoordinés dans leurs sulfures. Enfin les deux atomes de silicium sont au centre d'une cavité tétraédrique, sur les axes ternaires.

Le tableau donne les paramètres de tous les termes des deux familles L_3CuSiS_7 et $L_3CuSiSe_7$, ainsi que ceux du premier terme de chacune des cinq autres familles. Nous poursuivons cette étude afin de déterminer la répartition de ces diverses familles dans la série des terres rares, mais il apparaît dès maintenant qu'elles ne contiennent qu'un nombre relativement limité de termes exclusivement situés parmi les lanthanides légers.

TABLEAU.

Paramètres des composés A_3BCX_7.

Composés L_3CuSiS_7.

L.	a (Å) ± 0,01.	c (Å) ± 0,005.	$\frac{c}{a}$ ± 0,001.
La	10,28	5,755	0,559
Ce	10,19	5,735	0,563
Pr	10,15	5,71	0,563
Nd	10,08	5,70	0,565
Sm	10,00	5,68	0,568
Gd	9,93	5,67	0,571
Tb	9,90	5,67	0,573
Dy	9,86	5,665	0,575
Ho	9,81	5,66	0,577
Er	9,78	5,66	0,578
Y	9,84	5,68	0,577

Composés $L_3CuSiSe_7$.

L.	a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{a}$
La	10,61	6,08	0,573
Ce	10,54	6,06	0,574
Pr	10,51	6,03	0,574
Nd	10,46	6,02	0,576
Sm	10,40	6,00	0,577
Gd	10,34	5,99	0,579
Tb	10,31	5,98	0,580
Dy	10,28	5,97	0,581

Composés divers.

	a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{a}$
La_3CuGeS_7	10,30	5,83	0,566
La_3AgSiS_7	10,39	5,76	0,554
La_3AgGeS_7	10,36	5,85	0,565
$La_3CuGeSe_7$	10,62	6,14	0,577
$La_3AgSiSe_7$	10,70	6,13	0,573

Nous devons signaler, pour terminer, que certains composés qui possèdent les mêmes diffractogrammes et les mêmes paramètres de réseau cristallin que les précédents, ont déjà été décrits par Collin, Rouyer et Loriers ([3]) et par Collin et Granger ([4]), mais avec une formule certainement erronée. Il est vraisemblable que, par suite de leur méthode de préparation, ces composés contiennent du sulfure de silicium, à l'insu de leurs auteurs. La structure cristalline que Collin et Granger ont décrite pour l'un des composés de cette série, auquel il a été attribué successivement la composition La_4MnS_7 ([3]) et $La_{3,33}MnS_6$ ([4]), n'est pas exacte. Ce composé contient également du sulfure de silicium, comme nous le montrerons prochainement.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

([1]) M. Julien-Pouzoul, M. Guittard et J. Flahaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 533.
([2]) M. Julien-Pouzol et M. Guittard, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
([3]) G. Collin, F. Rouyer et J. Loriers, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 689.
([4]) G. Collin et Granger, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 733.

(Laboratoire de Chimie minérale, Équipe associée au C. N. R. S., Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure de quelques complexes carbonato de chrome-*II *et d'alcalins.* Note (*) de Mmes **Hélène Suquet** et **Colette Malard** [1], présentée par M. Georges Champetier.

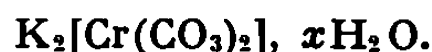
La mesure du moment magnétique des complexes carbonato de chrome-II et d'alcalins, en particulier des sels de sodium et de potassium, a permis de faire plusieurs hypothèses sur la structure de ces composés.

Les complexes carbonato de chrome-II et d'alcalins ont été préparés selon la méthode mise au point par l'un des auteurs [2]. Pour que l'étude magnétique de ces composés ait un sens, il nous a fallu vérifier qu'ils ne contenaient aucune impureté. Nous nous sommes assurés qu'ils étaient exempts d'ions Cr^{+++} par polarographie en milieu KCl N/10 et pH 3 et d'impuretés ferromagnétiques à l'aide du dispositif de Gouy [Méthode de Honda et Owen [3] améliorée par Vogt [4]]. Sur ces préparations magnétiquement pures nous avons mis en œuvre la méthode de Faraday.



$Na_2[Cr(CO_3)_2], xH_2O$.

Échantillons.	Susceptibilités par gramme.10^{-6}. T = 293°K.	273°K.	197°K.	79°K.	$C_M = \frac{\Delta T}{\Delta\left(\frac{1}{\chi}\right)}.M.$	$\mu_{M.B} = 2,827\sqrt{C_M}$.	θ_K.
1.......	1,39	1,49	1,96	4,03	0,105	0,90	29
2.......	1,83	2,05	2,41	4,83	0,15	1,09	53



$K_2[Cr(CO_3)_2], xH_2O$.

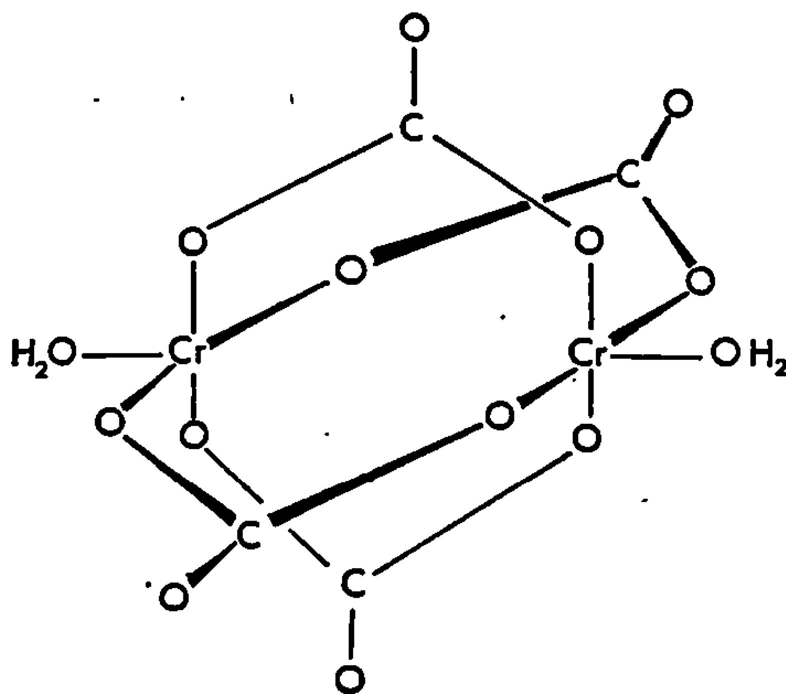
Échantillons.	Susceptibilités par gramme.10^{-6}. T = 293°K.	273°K.	197°K.	97°K.	$C_M = \frac{\Delta T}{\Delta\left(\frac{1}{\chi}\right)}.M.$	$\mu_{M.B} = 2,827\sqrt{C_M}$.	θ_K.
1.......	1,33	1,40	1,84	3,58	0,12	0,98	45
2.......	1,38	1,51	1,85	3,71	0,36	1,01	45

Le nombre x de molécule d'eau est déterminé par thermogravimétrie. Sa valeur est toujours très proche de 2 pour les sels de potassium et comprise entre 0,5 et 0,7 pour les sels de sodium. Toutes les susceptibilités magnétiques données dans ces tableaux sont corrigées du diamagnétisme sous-jacent [5].

Les complexes carbonato de chrome-II et de sodium et les complexes carbonato de chrome-II et de potassium suivent la loi de Curie-Weiss et leur moment magnétique est voisin de 1 μ_B. Ils possèdent donc un nombre d'électron célibataire inférieur à l'unité.

Le comportement magnétique des complexes carbonato peut être expliqué par trois types de structures :

a. par une structure tétraédrique correspondant à une hybridation d^3s. Ce type d'hybridation implique que l'énergie Δ entre les niveaux d_ε et d_γ soit supérieure à l'énergie P nécessaire pour apparier deux électrons. Or la théorie mathématique du champ cristallin montre que Δ est supérieur à P pour tous les ions de la première série des métaux de transition. Il est donc peu probable que nos composés aient une structure tétraédrique;



b. par un mélange de structures octaédriques et prismatiques correspondant à une hybridation d^3sp^2 (6). Il faut toutefois noter que par suite de l'effet Jahn-Teller particulièrement important pour les composés du chrome-II, la structure octaédrique obtenue sera toujours déformée (7).

Ces deux dernières hypothèses impliquent que les quatre électrons *d* de l'ion Cr^{++} soient appariés sous l'influence du champ puissant produit par les coordinats CO_3^{--};

c. par une structure dimère analogue à celle de l'acétate de chrome-II (*fig.*). Dans ce type de structure, la liaison Cr—Cr est si courte et l'interaction entre les deux ions métalliques est si forte, que les quatre électrons *d* d'un ion chrome s'apparient avec ceux de l'ion chrome voisin pour donner une substance diamagnétique à la température ordinaire. Cette hypothèse est d'autre part étayée par le fait que les spectres infrarouges de l'acétate de chrome-II et des complexes carbonato de chrome-II et d'alcalins ont une allure identique.

Nous ne pourrons opter pour l'une de ces hypothèses que lorsque nous aurons établi la structure aux rayons X de ces complexes.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) Avec la collaboration technique de M. Peltékian.

(2) J. Amiel et H. Suquet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 401.

(3) K. Honda, *Ann. Phys.*, Lpz., 32, 1910, p. 1048; M. Owen, *Ibid.*, 37, 1912, p. 652.

(4) E. Vogt, *Ann. Phys.*, Lpz., 14, 1932, p. 1.

(5) P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2e édition, Interscience Publishers Inc., New York, p. 78.

(6) H. Eyring, J. Walter et G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, p. 231.

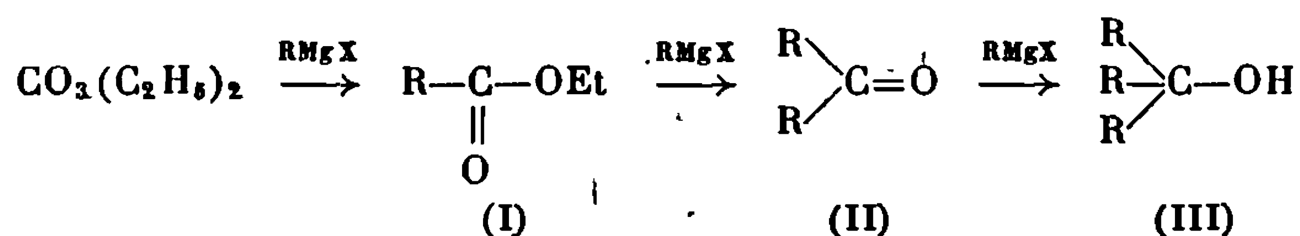
(7) Figgis et Lewis, *Modern Coordination Chemistry*.

(*Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du carbonate d'éthyle sur des organomagnésiens d'halogénures α, β-insaturés.* Note (*) de MM. **Gilbert Peiffer** et **Hugues Driguez**, présentée par M. Georges Champetier.

Le carbonate d'éthyle réagit sur les magnésiens du bromure d'allyle et du bromure de propargyle et conduit aux alcools normalement attendus (Rdt 35 %).
La réaction est plus complexe pour le magnésien du bromo-3 méthyl-3 pentyne-1 et l'on obtient à côté de l'alcool, les produits intermédiaires de la réaction avec de bons rendements.

L'action du carbonate d'éthyle sur les organomagnésiens saturés a fait l'objet d'un certain nombre de travaux [(1) à (4)]. Il se forme dans la plupart des cas l'alcool tertiaire normalement attendu :



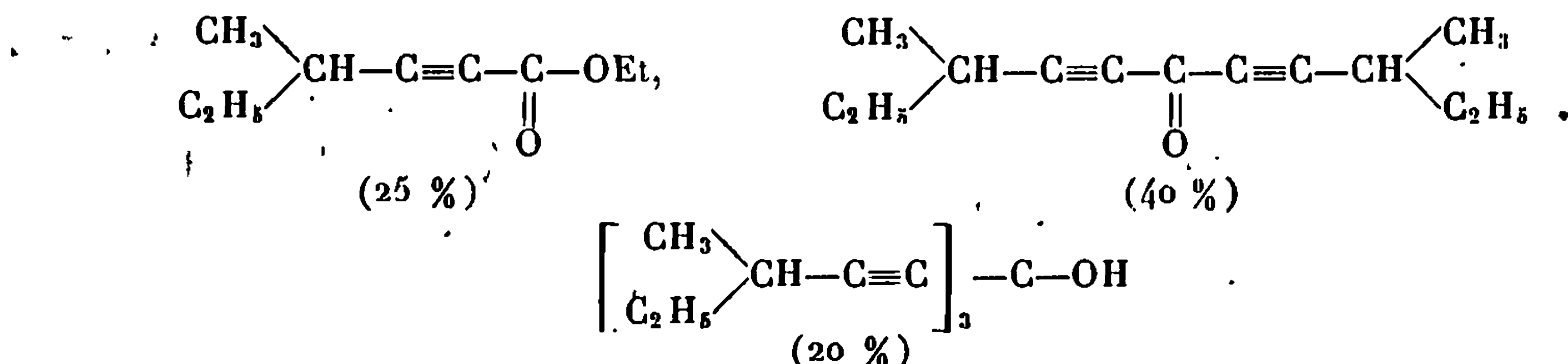
Lorsque l'halogénure de départ est volumineux, ou peu réactif, c'est le cas en particulier du bromure d'α-naphtyle, la réaction s'arrête au stade de l'ester (3).

Dans le but de généraliser cette réaction, il nous a paru intéressant d'opposer le carbonate d'éthyle aux organomagnésiens d'halogénures α, β-insaturés et plus particulièrement aux magnésiens du bromure d'allyle, du bromure de propargyle et du bromo-3 méthyl-3 pentyne-1.

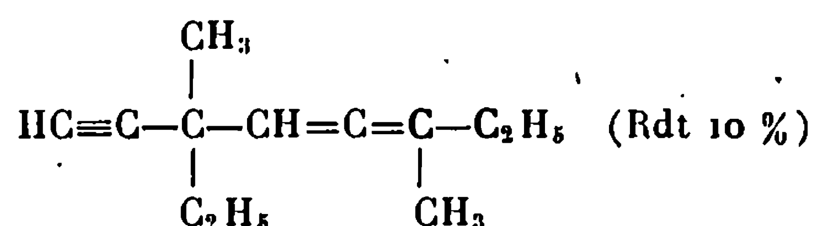
Pour les deux premiers bromures, la réaction se poursuit jusqu'au dernier stade. On note cependant pour le bromure de propargyle la formation de deux alcools : le tripropargyl carbinol (Rdt 25 % et l'hydroxy-4 propargyl-4 heptadiène-1.2 yne-6 (Rdt 12 %).

Ces deux composés ont été séparés par chromatographie gazeuse préparative. Leur structure a été confirmée par l'examen des spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire. Les faibles rendements s'expliquent par la fragilité thermique de ces alcools; ils se déshydratent en effet de façon explosive en cours de distillation en conduisant à des carbures énynes conjugués.

La réaction est plus complexe dans le cas du magnésien du bromo-3 méthyl-3 pentyne-1, on obtient un mélange des composants (I), (II) et (III), avec des rendements différents :



s'ajoute à ces trois composés le diméthyl-3.6 éthyl-3 octadiène-4.5 yne-1 :



dû à une duplication de l'halogénure de départ. Il est certain que dans ce cas, l'encombrement stérique joue un rôle important et conditionne les différentes étapes de la réaction.

Partie expérimentale. — Nous avons réalisé la condensation du carbonate d'éthyle sur les organomagnésiens à 0°C, en utilisant un tiers de molécule de carbonate par molécule de magnésien. Les procédés d'obtention des produits purs diffèrent alors selon les bromures de départ.

— pour le bromure d'allyle, une simple distillation conduit au triallylcarbinol : $É_1$ 35°C; n_d^{20} 1,4682; d_4^{20} 0,884; Rdt 30 %;

— pour le bromure de propargyle, on obtient par distillation sous azote ($É_2$ 80-90°C) un mélange de tripropargylcarbinol et d'hydroxy-4 propargyl-4 heptadiène-1.2 yne-6.

Leur séparation est réalisée par chromatographie gazeuse préparative sur carbowax 20 M. Les bandes d'absorption infrarouges caractéristiques et les déplacements chimiques des différents protons de ces deux composés se trouvent réunis dans le tableau.

Tableau.

	Glissements chimiques × 10^{-6}.					Bandes infrarouges (cm^{-1}).		
	SH (a).	SH (b).	SH (c).	SH (d).	SH (e).	A.	B.	C.
(a) (b) HC≡C—CH₂ (c) HC≡C—CH₂—C—OH... HC≡C—CH₂	2,1	2,6	2,6	–	–	3 500	3 300–2120	–
(a) (b) HC≡C—CH₂ (c) HC≡C—CH₂—C—OH... CH₂=C=CH (e) (d)	2	2,5	2,5	5,4	4,85	3 520	3 330–2130	1980–860

A : ν(OH); B : ν(HC≡C—); C : ν(CH_2=C=C).

Leurs constantes physiques sont :

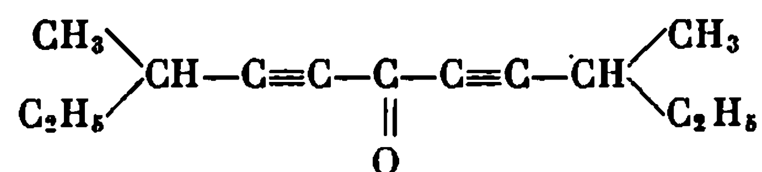
— tripropargylcarbinol : $É_1$ 46°C; n_d^{19} 1,5018; d_4^{1} 0,988; Rdt 25 %;

— hydroxy-4 propargyl-4 heptadiène-1.2 yne-6 : n_d^{19} 1,5090; Rdt 12 %;

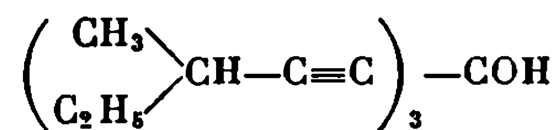
— pour le bromo-3 méthyl-3 pentyne-1, une distillation entre 34 et 37°C sous 1 mm de mercure permet d'isoler le mélange de méthyl-3 yne-4 hexanate d'éthyle : n_d^{17} 1,4519; d_4^{17} 0,924; Rdt 25 % et de diméthyl-3.6 éthyl-3 octadiène-4.5 yne-1 : n_d^{18} 1,4771; d_4^{18} 0,845; Rdt 10 %.

Ces deux produits sont séparés par chromatographie gazeuse préparative sur carbowax 20 M.

Le résidu indistillable, est composé presque essentiellement de la cétone :



et de l'alcool :



La séparation de ces deux constituants a été réalisée par chromatographie sur colonne de « florisil ». Une élution par un mélange 50 % hexane-50 % éther permet d'isoler la diméthyl-3.9 diyne-4.7 undécanone-6, avec un rendement de 40 %, c'est un produit visqueux très odorant. L'alcool quant à lui, est séparé par élution au méthanol. Trois chromatographies successives sont nécessaires pour obtenir la cétone à l'état pur : l'alcool malgré un traitement identique n'a pu être obtenu très pur; son spectre infrarouge présente toujours une bande carbonyle à 1720 cm^{-1}.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) D. IVANOFF, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 442.
(2) D. IVANOFF, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 773.
(3) D. J. LODER et F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2727.
(4) W. MOYER et C. S. MARVEL, *Organic Syntheses*, II, 1943, p. 602.

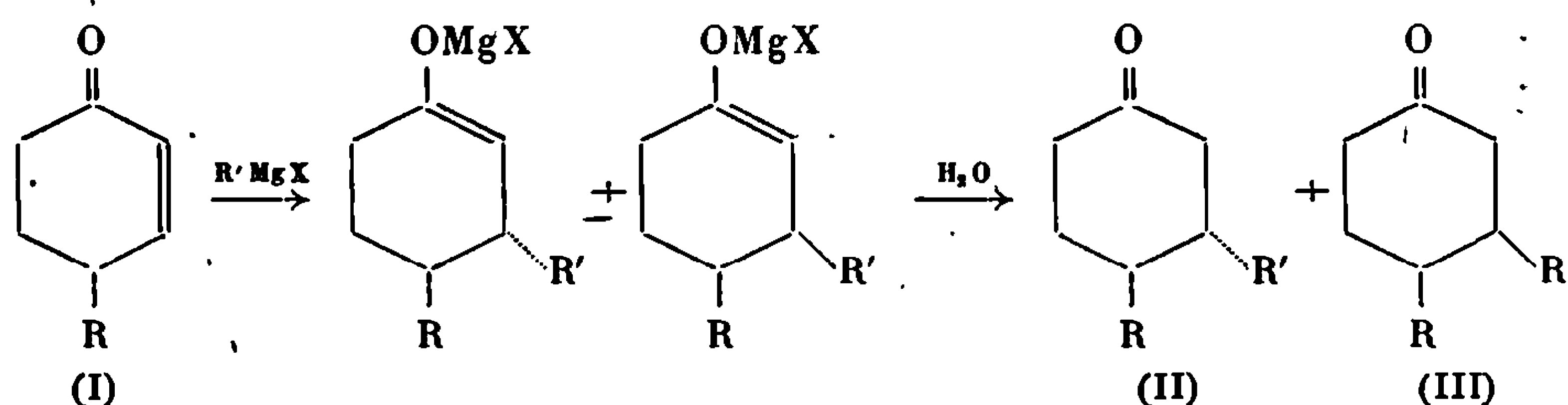
(École de Chimie et Département de Chimie organique, Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie d'addition de divers organométalliques sur la méthyl-4 cyclohexène-2 one. Rôle des sels de cuivre* Note (*) de

Mlle **Tuyet Luong Thi Ngoc** et Mme **Henriette Rivière**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La stéréochimie de l'addition 1-4 sur la méthyl-4 cyclohexène-2 one des bromures de méthylmagnésium et de phénylmagnésium (en présence et en absence de chlorure cuivreux) et de trois organocuivreux a été étudiée. Cette addition conduit toujours préférentiellement à la formation de cétone dans laquelle les substituants en 3 et 4 sont *trans*. La stéréosélectivité est particulièrement élevée avec les organocuivreux.

Nous avons montré dans un travail antérieur ([1]) que l'addition 1-4 des réactifs de Grignard (alcoyle ou aryle) (en présence de 10 % de ClCu) sur des alcoyl-4 cyclohexène-2 ones (I) conduit à la formation prépondérante de cétone *trans* (II) et que la proportion de cette dernière croît avec la taille R′ du réactif de Grignard et celle du groupement alcoyle R fixé en 4.



La stéréosélectivité observée est attribuable à l'induction asymétrique du carbone 4. Il est connu que le degré d'induction asymétrique, lors d'une réaction, varie en fonction du mécanisme qu'elle emprunte ([2]). Or, nous avions observé, par ailleurs, que la configuration de la double liaison d'un énolate halogénomagnésien résultant de l'addition du réactif de Grignard sur une cétone éthylénique, à carbonyle exocyclique, est différente selon que la réaction est effectuée en absence ou en présence de quantités stoechiométriques de ClCu ([3]). Ce résultat met en évidence l'influence de ClCu sur le mécanisme de cette réaction. Il nous a paru, de ce fait, intéressant d'examiner le rôle éventuel des sels de cuivre sur la stéréochimie de l'addition 1-4 des réactifs de Grignard.

Dans cette Note, nous rapportons les résultats obtenus avec la méthyl-4 cyclohexène-2 one (I, R = CH_3). Au cours de ce travail, nous avons également étudié l'action de certains complexes cuivreux obtenus par addition de sels de cuivre soit à des réactifs de Grignard ([4]) soit à des organolithiques [([4]), ([5])]. Les résultats obtenus avec les organométalliques $CH_3M(R' = CH_3)$ et $C_6H_5M(R' = C_6H_5)$ sont respectivement consignés dans les tableaux A et B. (Seuls les rendements en produits d'addition 1-4 sont donnés, le reste est constitué par les produits d'addition 1-2.)

L'examen du tableau A conduit aux commentaires suivants :

TABLEAU A.

CH_3M	$(CH_3)_2Mg$.	CH_3MgBr.	CH_3MgBr + ClCu 10 %.	CH_3MgBr + ClCu 100 % (6).	$Li(CH_3)_2Cu$.
Addition 1-4 (%)	15	15	80	80	100
trans/cis	4	4,5	2,7	2,7	10,1

Nous observons, comme House et coll. (5b) l'ont rapporté récemment que le magnésien symétrique et le magnésien mixte conduisent à la même proportion de cétones *cis* et *trans*, mais contrairement à ces auteurs nous notons que la présence de quantités catalytiques de ClCu modifie cette proportion en faveur de la cétone *cis*. En revanche, la proportion de ClCu utilisé (catalytique ou stoechiométrique) n'a aucune incidence sur la stéréochimie de cette addition. Ce résultat s'explique si l'on admet, comme House et coll. (5a) l'ont proposé, qu'en présence de quantités catalytiques de ClCu il se forme une certaine proportion de méthyleuivre (6) et que ce dernier en réagissant environ 100 fois plus vite que le magnésien mixte et en se régénérant au fur et à mesure, est le véritable réactif.

L'examen du tableau B conduit à des commentaires différents.

TABLEAU B.

C_6H_5M	$(C_6H_5)_2Mg$.	C_6H_5MgBr + 10 % ClCu.	C_6H_5MgBr + 100 % ClCu.	C_6H_5Cu (4) (C) + I Li.	C_6H_5Cu (4) (C) + Br Li.	$(C_6H_5Cu)_4$, C_6H_5Li (4) (D) + I Br.	$(C_6H_5Cu)_4$, C_6H_5Li (4) (D) + Br Li.
Addition 1-4 (%)	10	75	75	100	100	100	100
trans/cis	9	7	7 ou 19	24	8	24	76

1° Contrairement à ce que nous avons observé avec CH_3M, la présence de quantités catalytiques de ClCu ne modifie pas la stéréochimie de l'addition 1-4. En effet, le diphénylmagnésium et le bromure de phénylmagnésium additionné de 10 % de ClCu donnent, aux erreurs de dosage près, une proportion similaire de cétones *cis* et *trans*; le bromure de phénylmagnésium conduit à une proportion si faible de cétones résultant de l'addition 1-4 que leur dosage par CPG n'a pas pu, pour l'instant, être réalisé.

2° Nous constatons que le complexe formé par addition stoechiométrique de ClCu à C_6H_5MgBr (4) conduit à des résultats reproductibles avec un chlorure cuivreux (qualité R. P.) d'origine donnée mais qui varient avec cette dernière.

3° La nature de l'halogénure de lithium, accompagnant les complexes (C) et (D), obtenus par addition de ICu ou BrCu au phényllithium, a une

influence non négligeable sur la stéréochimie de cette addition. Un phénomène analogue a été rapporté par House ([5b]).

Notons que non seulement le lithium diméthyleuivre et les complexes (C) et (D) conduisent, sinon uniquement, du moins essentiellement aux cétones d'addition 1-4, mais que ces réactifs sont les plus stéréosélectifs. Cette haute stéréosélectivité observée pourrait être attribuée à un mécanisme d'addition différent de celui admis pour les organomagnésiens. House ([5b]) a proposé pour de tels réactifs un mécanisme radicalaire, la première étape étant la réduction par le cuivre de la cétone éthylénique en radical anion (le Cu^{+1} s'oxydant en Cu^{+2}). D'autres auteurs [([7]), ([8])] ont envisagé un mécanisme d'addition 1-2 sur la double liaison. Nous poursuivons cette étude afin de préciser le rôle des sels sur la réactivité des complexes (C) et (D), et la généralisons à des cétones éthyléniques de structures différentes.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

([1]) H. Rivière et J. Tostain (à paraître).

([2]) J. Mathieu et J. Weill-Raynal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1211.

([3]) P. Angibeaud, J. P. Marets et H. Rivière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1845.

([4]) G. Costa, A. Camus, L. Gatti et N. Marsich, *J. Organometall. Chem.*, 5, 1966, p. 568.

([5]) (*a*) H. O. House, W. L. Respess et G. M. Whiteside, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3128; (*b*) H. O. House et W. F. Fisher, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 949.

([6]) Il est généralement admis que l'addition stœchiométrique de BrCu ou de ClCu à CH_3MgBr conduit au méthylcuivre.

([7]) J. Munch-Petersen, C. Bretting, P. M. Jorgensen, S. Refn et V. K. Andersen, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 277.

([8]) J. Levisalles, *Conférence Journées de Chimie organique*, Paris, 22 mars 1968.

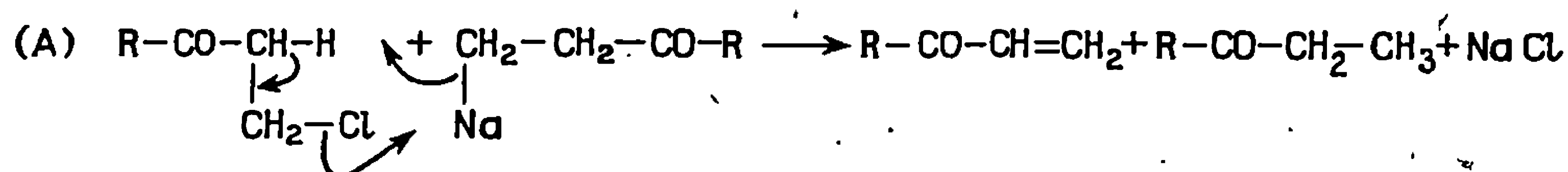
(*Institut de Chimie des Substances naturelles,
C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de couplage des cétones β-chlorées.* Note (*) de MM. **Josué Kom Mogto**, **Jean Kossanyi** et **Joseph Wiemann**, présentée par M. Henri Normant.

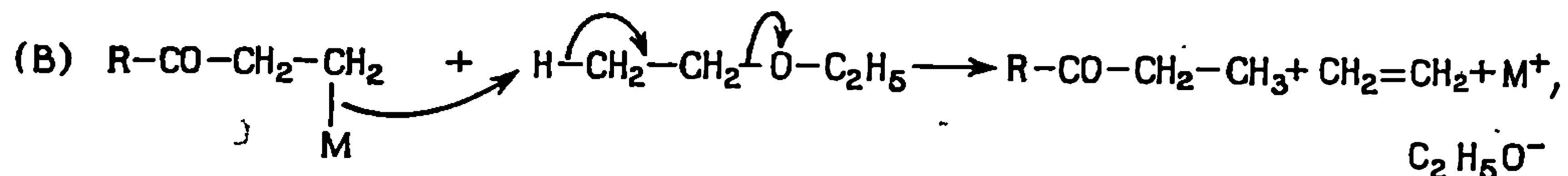
Le traitement des cétones β-chlorées par l'amalgame de sodium en milieu aprotique permet d'accéder aux dicétones-ε par couplage des radicaux $RCOCH_2\dot{C}H_2$ issus de l'arrachement de l'atome de chlore. La formation d'un dérivé organosodique intermédiaire a pu être exclue sur la base de considérations chimiques.

Les voies d'accès aux dicétones-ε sont en nombre limité. L'une consiste à réduire par voie chimique [(1), (2)] ou électrochimique [(1), (3), (4)] les cétones α, β-insaturées; une autre repose sur l'action des organométalliques (Zn, Cd) sur le chlorure d'adipyle (5). Dans ce dernier cas la réaction est limitée aux organométalliques préparés à partir d'halogénures d'alcoyle primaires ou d'halogénures d'aryle. La présente Note décrit une nouvelle méthode de préparation des dicétones-ε par couplage des cétones β-chlorées $R-CO-CH_2-CH_2Cl$ en milieu aprotique.

L'utilisation du sodium ou du lithium métal dans le benzène ou dans le méthylal provoque la disparition du substrat et une polymérisation partielle; l'attaque de la cétone chlorée se fait alors préférentiellement sur le pôle α par un mécanisme E 2 selon le schéma (A).



Au sein de l'éther, la réaction s'oriente différemment et le composé disparaît totalement par action de l'organométallique intermédiaire sur le solvant (schéma B) :



Aucune réaction n'est observée lorsque le zinc en poudre, ou partiellement amalgamé est utilisé comme agent réducteur, même si la réaction est conduite à reflux de benzène. Par contre l'emploi du sodium finement divisé (amalgame à 3 %) dans l'éther ou le méthylal permet d'accéder aux dicétones-ε (tableau I).

Dans le cas de la β-chloropropiophénone la réaction se traduit par une polymérisation totale du substrat, par suite de la forte sensibilité au sodium du radical formé intermédiairement ainsi qu'il avait déjà été noté (6).

TABLEAU I.

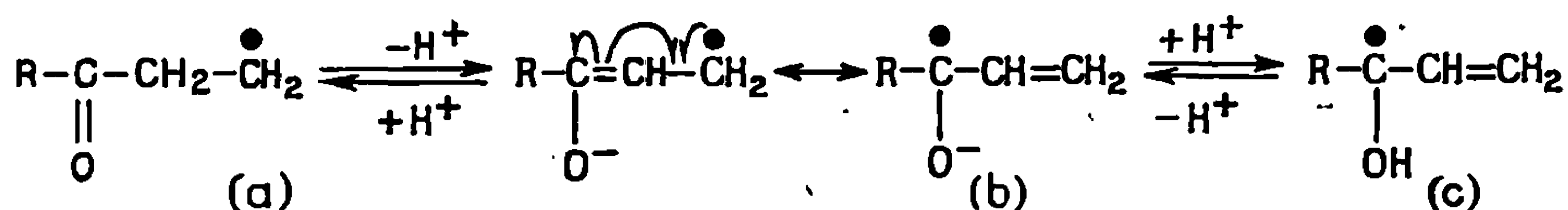
Couplage des cétones R—CO—CH_2—CH_2Cl *par le sodium amalgamé.*

R.	Rdt %. (*a*).	Rdt %. (*b*).	Dicétone-ε. F(°C).	Dicétone-ε. bis-2.4-DNPH F(°C).
CH_3........	36	39	41-42 (6)	201 -202 (6)
C_2H_5........	43	53	63 (7)	211,5-213 (7)
n-C_3H_7........	47	46	56-57 (7)	188 -189 (7)
iso-C_3H_7........	16	16	$É_{14}$ 142 (7)	209 -210 (7)
ter-C_4H_9.....	–	16	51-52	253 -255,5 (7)
C_6H_5.......	0	0	–	–

(*a*) dans l'éther; (*b*) dans le méthylal.

Du point de vue expérimental, la réaction est conduite à 0° par agitation lente du composé, en solution 1,2 M dans le solvant anhydre, à l'aide d'un barreau aimanté reposant à la surface du mercure. Une agitation trop violente transforme le mélange réactionnel en une boue difficilement extractible, sans doute par suite de la formation d'un dérivé organométallique (organosodique ou organomercurique) [10]. La formation de l'ε-dicétone, en dépit de la présence d'éther réputé réactif vis-à-vis des dérivés organosodiques, rend la formation de ces derniers peu probable et laisse présumer qu'une agitation lente limitée à un renouvellement de la couche interfaciale, oriente la réaction dans le sens de la formation du radical R—CO—CH_2—$\dot{C}H_2$ (*a*). L'influence de la dilution dans l'éther, étudiée avec la chloro-1 butanone-3 montre d'ailleurs qu'une concentration plus faible du substrat (0,25 à 0,10 M) favorise la genèse de la dicétone-ε avec des rendements qui dépassent 65 %. Ceci exclut bien l'intervention d'un dérivé organosodique.

Le radical (*a*) formé intermédiairement, existe en équilibre avec sa forme mésomère (*c*) comme le montre la formation d'une faible quantité (3 à 5 %) du glycol diéthylénique issu du couplage de deux radicaux (*c*) :



La répartition électronique dans les cétones β-chlorées favorise d'ailleurs la formation du radical (*a*) préférentiellement au radical (*c*), l'électropositivité du métal influant sur cet équilibre ainsi qu'il a déjà été montré [2]. Le présent travail apporte d'ailleurs un argument en faveur du caractère radicalaire de la réduction des cétones α-éthyléniques par voie chimique. En particulier les résultats obtenus [10] avec la chloro-4 méthyl-4 pentanone-2, identiques en tous points à ceux que donne la réduction chimique de l'oxyde de mésityle [11] corroborent bien cette hypothèse.

Un métal moins électropositif (magnésium par exemple) favorise la formation d'un radical de type (*c*) ou d'un ion-radical (*b*) comme le montrent des travaux récents relatifs aux cétones γ- et δ-halogénées ([12]).

Les résultats présentés ici, sont à rapprocher de ceux que donne le plomb pyrophorique ([13]), permettant de coupler, en particulier, le chlorure d'acétyle en diacétyle et l'acide β-chloropropionique en acide adipique.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) J. Wiemann, M. R. Monot et J. Gardan, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 172.
(2) J. Wiemann et références citées, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2545.
(3) (*a*) J. Wiemann et M. Paget, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 285; (*b*) J. Simonet, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1966.
(4) M. M. Baizer, Brevet américain, *Chem. Abst.*, 66, 1967, p. 18597 *x*.
(5) F. Tatibouet, *Thèse*, Paris, 1959.
(6) Ce composé et son dérivé sont identiques à ceux obtenus par Biaise, référence (8).
(7) Ces composés et leurs dérivés ont même caractéristiques que ceux obtenus par l'un de nous, référence (9).
(8) E. E. Blaise et A. Koeler, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 5, 1909, p. 684.
(9) J. Kossanyi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 714.
(10) G. Dana, M. R. Monot et J. Kossanyi, résultats inédits.
(11) R. Jon, *Thèse*, Paris, 1961.
(12) Y. Leroux et H. Normant, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1472.
(13) L. Meszaros, *Magy. Kem. Foly.*, 73, 1967, p. 91; cf. *Chem. Abst.*, 67, 1967, p. 32259 *p*.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement d'un organosilane bifonctionnel optiquement actif.* Note (*) de MM. **Robert Corriu** et **Gérard Lanneau**, présentée par M. Henri Normant.

Dans une Communication précédente ([1]), nous avons décrit la synthèse et le dédoublement d'un organosilane bifonctionnel : le phényl α-naphtyl-méthoxy-(—) menthoxysilane (I). L'action des organomagnésiens sur ce composé s'est avérée stéréospécifique et a permis d'accéder par une méthode plus rapide que celle de Sommer ([2]) à différents composés organosiliciés optiquement actifs.

Il nous a été possible au cours du présent travail d'effectuer la séparation par cristallisation fractionnée des deux diastéréoisomères (I*a*) et (I*b*) du composé (I), avec des rendements respectifs de 70 % (I*a*) et 35 % (I*b*).

Ceci nous a permis d'étudier sur les deux diastéréoisomères, le comportement des magnésiens précédemment utilisés ([1]) (EtMgBr et *i*-PrMgBr) et de considérer l'action d'autres organomagnésiens (*n*-PrMgBr et $CH_2{=}CHCH_2MgBr$).

L'ensemble des résultats obtenus se trouve représenté dans le tableau I.

La réaction de EtMgBr et *n*-PrMgBr a été effectuée sur (I*a*) et (I*b*), conduisant par substitution de la fonction méthoxyle aux menthoxysilanes correspondants (II*a*), (II*b*), (VI*a*) et (VI*b*). L'action de *i*-PrMgBr conduit à partir de (I*a*) au composé (VIII*a*). Par contre, le bromure d'allyl-magnésium se comporte différemment et réagit préférentiellement sur le groupement menthoxyle, aboutissant au méthoxysilane optiquement actif (IV*a*).

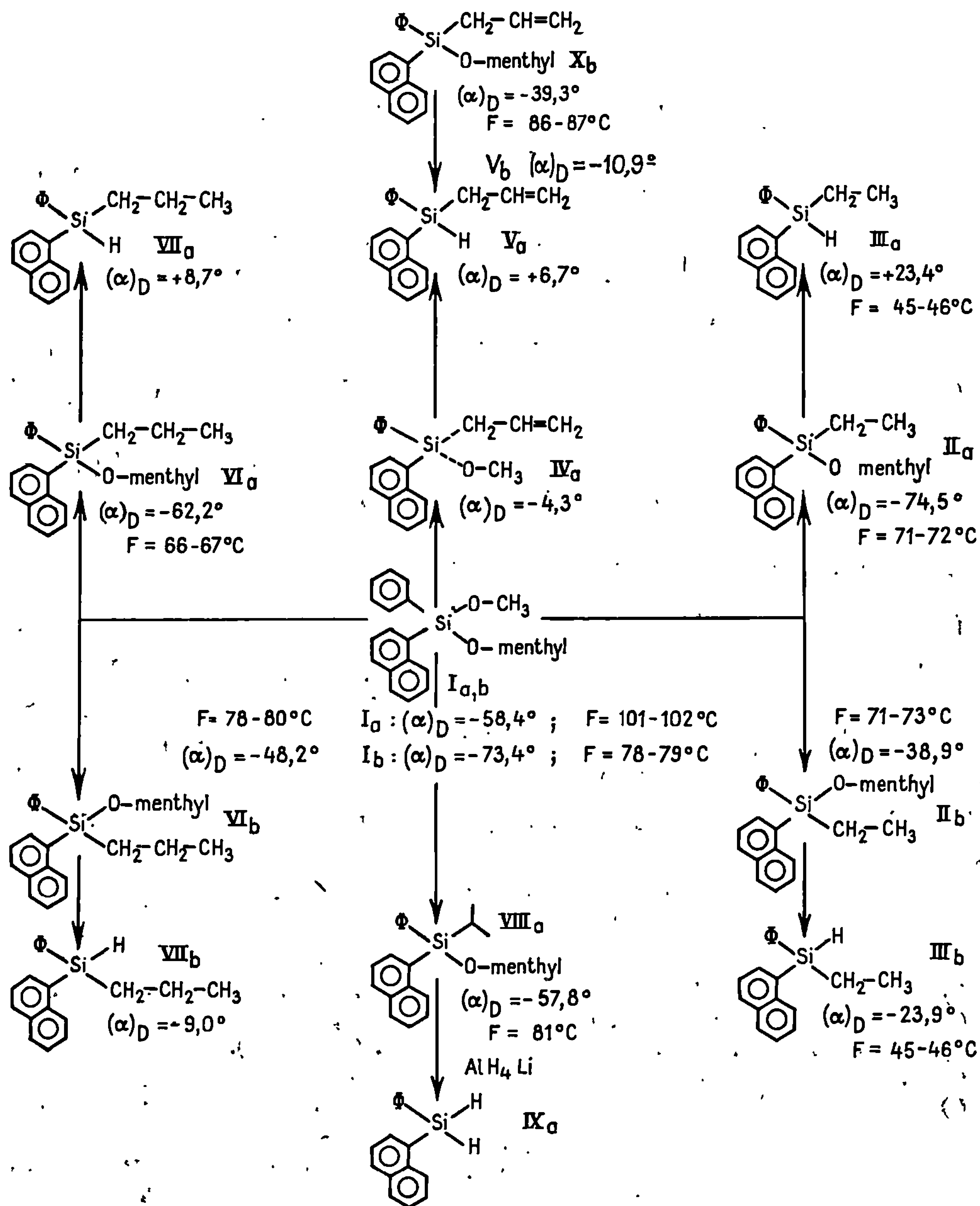
Nous avons alors effectué la réduction des différents alcoxysilanes par AlH_4Li. Cette réduction s'effectue sur (VIII*a*) avec coupure de la liaison Si—*i*-Pr, conduisant au phényl α-naphtylsilane (IX). Nous reviendrons ultérieurement sur cette réaction. Par contre, la réduction des alcoxysilanes (II*a*), (II*b*), (VI*a*), (VI*b*) et (IV*a*) permet d'obtenir les silanes correspondants (III*a*), (III*b*), (VII*a*), (VII*b*) et (V*a*).

Le composé (III*a*) est identique à celui que nous avons obtenu dans un autre travail [([3]), ([4])] par action de AlH_4Li sur le phényl α-naphtyl-vinyl-(—) menthoxysilane, dédoublé directement.

Le composé (V*b*) peut être obtenu directement par action de AlH_4Li sur le diastéréoisomère (X*b*). Celui-ci peut être préparé directement : on part de l'α-naphtyl-phényl-diméthoxysilane que l'on traite par le bromure d'allyl-magnésium, le produit de substitution obtenu est traité ensuite par le *l*-menthol en présence de CH_3ONa. Le dédoublement s'effectue par cristallisation dans le pentane avec un rendement de 10 %.

Les silanes (III*a*), (V*a*) et (VII*a*) possèdent une même courbe de dispersion rotatoire. Il paraît donc raisonnable de leur attribuer une même configuration, d'autant plus que nous avons montré dans un autre travail ([5]) que l'hydrogénation catalytique d'un allylsilane en *n*-propylsilane ne

modifiait pas le signe de son pouvoir rotatoire. En outre, il a été établi ([6]) que la réduction des alcoxysilanes par AlH_4Li s'effectue avec rétention de la configuration. On peut donc normalement en conclure que les composés (II*a*), (IV*a*) et (VI*a*) possèdent la même configuration autour



de l'atome de silicium. Ceci implique que la réaction de *n*-PrMgBr et de EtMgBr sur (1*a*) s'effectue avec la même stéréochimie. On peut également en conclure que le bromure d'allyl-magnésium réagit avec une stéréochimie opposée, puisqu'en substituant l'autre fonction alcoxyle, il fournit un produit de même configuration.

En s'appuyant sur les résultats obtenus par ailleurs dans notre laboratoire ([6]), il semble logique de penser que les magnésiens saturés réagissent avec rétention de la configuration, contrairement au bromure d'allylmagnésium qui substitue le groupement alcoxyle avec inversion de configuration.

Il nous a semblé intéressant de considérer plus en détail la réduction du composé (VIII*a*), qui conduit au phényl α-naphtylsilane (IX). Les conditions particulièrement énergiques dans lesquelles s'effectue cette réaction (80 h à reflux de Et_2O) permettent d'expliciter ce résultat. En vue de généraliser cette réaction, nous avons synthétisé le phényl α-naphtylisopropyl-méthoxysilane (XI) et le phényl-α-naphtyl-cyclohexylméthoxysilane (XII), par action du bromure d'isopropyl-magnésium et du bromure de cyclohexyl-magnésium sur le phényl-α-naphtyl-diméthoxysilane. La réduction de ces deux alcoxysilanes a été effectuée par AlH_4Li à reflux d'éther; on observe un pourcentage de phényl-α-naphtylsilane (IX) [4 % avec (XI) et 15 % avec (XII)]. La réduction de XII a été effectuée par 3 $AlH_4Li/AlCl_3$ à reflux de Et_2O, on observe alors 7,5 % du composé (IX). Cependant à 25°C, 3 $AlH_4Li/AlCl_3$ est sans action sur le composé (VIII*a*), tandis que dans les mêmes conditions expérimentales, l'isopropyl-méthoxysilane (XI) donne un seul produit de réduction, le phényl-α-naphtylisopropylsilane (XIII).

La coupure de la liaison Si—CH< pendant la réduction semble donc être d'autant plus facile que l'atome de silicium est plus encombré.

C'est très certainement pour ces mêmes raisons stériques, qu'il n'a pas été possible d'effectuer l'échange de la fonction méthoxyle par le *l*-menthol dans le cas du composé (XI), alors que cet échange est possible avec les dérivés possédant un substituant éthyle ou allyle à la place du groupement isopropyle.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) R. Corriu, G. Lanneau et G. Royo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1968, p. 458.
(2) L. H. Sommer, K. W. Michael et W. D. Korte, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, p. 3276.
(3) R. Corriu, J. Masse et G. Royo, *Comptes rendus*, 264, 1967, p. 987.
(4) R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.* (à paraître).
(5) R. Corriu et J. Masse, Travaux non publiés.
(6) L. H. Sommer, C. L. Frye et G. A. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, p. 868.

(*Laboratoire de Chimie organique physique,*
Faculté des Sciences,
40, avenue du Recteur-Pineau, Poitiers, Vienne.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus du* 18 mars 1968.)

Note présentée le 4 mars 1968, de MM. *Gaston Vernin* et *Henri J. M. Dou*, Phénylation radicalaire des monométhyl-pyridines et des diméthyl-2.4 et 2.6 pyridines par les peroxydes de benzoyle para-substitués :

Page 926, dans la bibliographie, note (3), *au lieu de* Université de Saskatchewan (Inde), *lire* Université de Saskatchewan (Canada).

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 13 mai 1968.)

Note présentée le 6 mai 1968, de MM. *Henri Lumbroso*, *Claude Pigenet*, *Helmut Rosswag* et *Gerhard Schwenker*, Sur les moments électriques des diméthyl-N, N benzamide, thion- et sélénobenzamide et de la diméthyl-N, N benzamidine :

Page 1480, 4e ligne à partir du bas, *au lieu de* les moments calculés, *lire* les moments σ calculés.

Page 1481, 1re ligne, *au lieu de* on trouve 1,9 D(19), *lire* on trouve 1,9 D si on suppose que la molécule a la conformation anti-NMe_2 (19).

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *La liaison bore-fluor : propriétés magnétooptiques, magnétiques et optiques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent**, **Jean-Pierre Tuchagues** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

Il n'est pas possible, même en première approximation, d'attribuer à la liaison B—F des modules de rotation magnétique, d'aimantation ou de réfraction constants. Cette liaison échappe donc aux systématiques additives qui conviennent aux liaisons B—C, B—O et B—Cl. Ce fait tient sans doute à ce que, dans les composés étudiés R_nBF_{3-n}, la liaison B—F n'est pas de nature σ pure.

Les travaux effectués au laboratoire ont contribué à établir la validité de systématiques additives de liaisons dans le domaine des propriétés optiques et magnétiques (réfraction, aimantation et rotation magnétique) [(1) à (6)] mais ont montré que les modules de liaison ne sont cependant des invariants qu'en toute première approximation en sorte que l'additivité qui s'observe expérimentalement est due à des mécanismes de compensation intramoléculaire (7). Tel est le cas en particulier pour la rotation magnétique, la rotation ρ d'une liaison σ dépendant en premier lieu de l'état de celle-ci et évoluant en fonction de son caractère ionique partiel I suivant une loi du type $\rho = a + b\mathrm{I}$. Dans la chimie du bore, ces deux aspects (additivité apparente et caractère évolutif des rotations de liaison) se vérifient bien pour les liaisons B—C, B—O et B—Cl dans les séries de composés $R_nB(OR)_{3-n}$, R_nBCl_{3-n} et $(RO)_nBCl_{3-n}$ (7) et il nous a paru intéressant, dans ces conditions, d'étendre notre étude à la liaison B—F pour savoir si celle-ci, dont la polarité est très marquée, se comporte comme les précédentes. Nous avons choisi, à cet effet, la série R_nBF_{3-n} parce qu'elle ne comporte que des molécules monomères. Les composés BF_3 et BR_3 ayant été précédemment examinés (8) à (10), il restait à préparer et à étudier les combinaisons « mixtes » RBF_2 et R_2BF. Le tableau I rassemble les résultats que nous avons obtenus pour la densité (d_4^{20}), l'indice de réfraction (n_D^{20}) et les grandeurs moléculaires

Tableau I.

Composé.	d_4^{20}.	n_D^{20}.	$[\rho]_M$ (μrd).	χ_M (10^6 u. é. m. C. G. S.).	R_M (cm³).
$C_4H_9BF_2$	0,8511	1,3244	352	— 65,9	25,00
$C_5H_{11}BF_2$	0,8548	1,3434	436	–	29,68
$C_6H_{13}BF_2$	0,8589	1,3567	497	— 86,6	34,14
$(C_2H_5)_2BF$	0,7506	–	386	— 59,6	–
$(C_3H_7)_2BF$	0,7701	1,3685	526	— 81,5	33,94
$(C_4H_9)_2BF$	0,7890	1,3904	676	—105,2	43,32

(rotation $\rho_{0,878}$, aimantation χ et réfraction $R_{0,580}$ calculée par la formule de Lorenz-Lorentz).

De ces dernières, on peut immédiatement déduire, en tenant compte de la contribution des restes organiques R [(1), (3), (5)], la rotation, l'aimantation et la réfraction propres au bloc des trois liaisons issues du bore. Celles-ci figurent dans la partie supérieure du tableau II et peuvent à leur tour servir à calculer les modules individuels de ces trois liaisons elles-mêmes.

TABLEAU II.

	Composé	BF_3.	RBF_2.	R_2BF.
Motif caractéristique.	Nature	F—B(F)(F)	—C—B(F)(F)	F—B(C)(C)
	ρ (μrd)	351 (10)	54	73
	$10^6\chi$ (u. é. m.)	–	—17,8	—11,2
	R (cm^3)	6,00 (16)	6,02	5,32
(A) Liaison B—F.	ρ (μrd)	117	9	—17
	$10^6\chi$ (u. é. m.)	–	— 7,7	— 6,5
	R (cm^3)	2,00	2,03	1,45
(B) Liaison B—F	ρ (μrd)	117	—13	—57

Une première démarche consiste, à cet égard, à donner à la liaison B—C le module apparemment constant qui la caractérise dans chaque systématique et à en déduire, par différence, celui qui correspond alors à la liaison B—F. C'est le résultat de ce calcul qui apparaît, sous l'indication (A), dans le tableau II — rappelons que les modules utilisés pour la liaison B—C sont les suivants : $\rho = 45$ μrd (8), $10^6\chi = -2{,}3_7$ u. é. m. C. G. S. (9) et $R = 1{,}95$ cm^3 (6). — On constate immédiatement que ni la rotation, ni l'aimantation, ni la réfraction de la liaison B—F ne sont constantes dans la série étudiée. En d'autres termes, la liaison B—F échappe aux systématiques additives auxquelles obéissent les autres liaisons du bore. Cela n'est d'ailleurs pas très surprenant car c'est vraiment faire une approximation grossière que de considérer les modules de la liaison B—C comme constants dans des molécules où le caractère ionique partiel de celle-ci varie du simple au triple :

$$I_{B-C} = 1{,}8\ (RBF_2);\quad 3{,}2\ (R_2BF);\quad 5{,}3\ \%\ (R_3B)\quad (11).$$

Dans le domaine de la rotation magnétique en particulier, cela signifie que la rotation de cette liaison,

$$\rho_{B-C} = 99{,}6 - 10{,}7\, I_{B-C}\quad (7)$$

varie presque du simple au double :

$$\rho_{B-C} = 80{,}3\ (RBF_2);\quad 65{,}3\ (R_2BF);\quad 45{,}0\ \mu rd\ (R_3B).$$

En prenant en compte ces valeurs individuelles de ρ_{B-C} on trouve maintenant pour la liaison B—F la série de valeurs qui figurent dans le tableau II sous l'indication (B). Ces modules décroissent, comme on pouvait s'y attendre, en même temps que croît le caractère ionique partiel de la liaison B—F :

$$I_{B-F} = 35,5\ (BF_3);\quad 36,9\ (RBF_2);\quad 40,9\ \%\ (R_2BF).$$

Ils ne semblent toutefois pas obéir à une loi de proportionnalité et, de toute manière, deux d'entre eux présentent des valeurs négatives qui, pour une liaison σ normale, seraient peu compatibles avec le caractère diamagnétique nettement établi pour la liaison B—F. Il faut donc que cette liaison soit de nature plus complexe et de fait plusieurs auteurs ont déjà été amenés à formuler une telle hypothèse pour rendre compte, en particulier, des spectres de R. M. N. des composés mono- et difluorés ([12]). Cette hypothèse est celle d'une rétrocoordination du fluor au bore par électrons π, coordination faisant de la liaison bore-fluor une liaison multiple $B \leftleftarrows F$. Elle pourrait rendre compte de la valeur -57 observée pour ρ_{B-F} dans les composés R_2BF dans la mesure où la dépréciation de rotation qui accompagne souvent la coordination ([10]) peut se manifester même si ce sont des électrons π qui sont en cause ([13]). Il resterait alors à expliquer pourquoi ρ_{B-F} est plus élevé dans RBF_2 et surtout dans BF_3. C'est tout d'abord bien entendu parce que la rétrocoordination ne pouvant jouer qu'une fois (en portant la coordinence du bore à sa valeur maximale de 4) son effet se trouve maintenant divisé par 2 ou par 3. Mais ce facteur n'est probablement pas suffisant pour expliquer la différence très importante qui sépare BF_3 de RBF_2 et il est vraisemblable que dans BF_3, et même à un degré moindre dans le RBF_2, le doublet π se trouve délocalisé ce qui aurait pour conséquence d'accroître sa mobilité et d'exalter son activité optique.

Partie expérimentale. — La préparation des composés RBF_2 a été déjà décrite ([14]). En ce qui concerne les composés R_2BF nous avons utilisé la méthode d'obtention proposée par De Witt ([15]) dans le cas de $(C_4H_9)_2BF$. En plus des caractéristiques signalées dans le tableau I, nous mentionnerons les températures d'ébullition de ces composés : $(C_2H_5)_2BF$, $É_{760}$ 38°C; $(C_3H_7)_2BF$, $É_{760}$ 89°C et $É_{200}$ 53°C; $(C_4H_9)_2BF$, $É_{38}$ 56°C et $É_{18}$ 42°C.

Les mesures magnétooptiques et magnétiques ont été réalisées à l'aide du dispositif du laboratoire et dans les conditions habituelles ([10]) sur les produits purs à 20°C.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.

(2) J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3283; 258, 1964, p. 1233 et 1481.

(3) P. Pascal, F. Gallais et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.

(4) G. Cros et J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1065.

(5) A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.

(6) B. M. Mikhailov, T. A. Shchegoleva et Yu. N. Bubnov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk*, 1962, p. 413.

(7) F. Gallais, J.-F. Labarre, D. Voigt et P. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1175.

(8) J.-P. Laurent et M. Pasdeloup, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 133.

(9) F. Gallais, J.-P. Laurent et G. Cros, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4262.

(10) J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, (13), 6, 1961, p. 677.

(11) J.-P. Laurent, J.-F. Labarre et J.-P. Bonnet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1148.

(12) T. D. Coyle et F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6223; T. D. Coyle, J.-L. Stafford et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3103; J. E. de Moor et G. P. Van der Kelen, *J. Org. Chem.*, 6, 1966, p. 235; H. Noth et H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 99, (3), 1966, p. 1049 et *J. Org. Chem.*, 12, 1968, p. 23.

(13) M.-C. Labarre, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1966.

(14) J.-P. Tuchagues et J.-P. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4160.

(15) E. J. de Witt, *J. Inorg. Chem.*, 26, 1961, p. 4159.

(16) W. Klemm et P. Henkel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 213, 1933, p. 115.

(Département de Chimie inorganique,
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle de la température sur l'interaction dipolaire en phase liquide.* Note (*) de MM. **Henry Brusset**, **Louis Kaiser** et Mlle **Irène Herpe**, transmise par M. Alfred Kastler.

Nous montrons qu'il est possible d'étendre au domaine des hautes températures la représentation des liquides polaires dans les hypothèses de Stockmayer par l'introduction d'une distribution de l'interaction dipolaire dans l'espace des températures.

Considérons l'orientation mutuelle de deux dipôles par les angles polaires θ_1 et θ_2 qu'ils forment respectivement avec la ligne des centres, et par les angles azimutaux φ_1 et φ_2 référés à un plan commun quelconque passant par la ligne des centres. Pour une distance x des centres des dipôles de moment permanent μ, l'énergie d'interaction purement dipolaire W, proposée par Stockmayer [1] :

$$W = -\frac{\mu^2}{x^3}[2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_2-\varphi_1)]$$

ne suppose aucune influence de la température.

Or, une augmentation de la température s'oppose à l'attraction intermoléculaire et favorise les actions répulsives. *Nous traduisons ce double effet* par la probabilité ci-dessous d'avoir l'énergie W (*algébrique*) à la température absolue Θ :

$$e^{-\frac{W}{k\Theta}} \quad (k = \text{constante de Boltzmann}).$$

Affectée de cette probabilité, la valeur moyenne $\overline{W}$ de W pour toute orientation $(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2)$ s'écrit :

$$(1)\quad \overline{W} = -\frac{\left\{\begin{array}{l}\displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\mu^2}{x^3}[2\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_2-\varphi_1)]\\ \times e^{\frac{\mu^2}{x^3}\frac{1}{k\Theta}[2\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_2-\varphi_1)]}\sin\theta_1\sin\theta_2\,d\theta_1\,d\theta_2\,d\varphi_1\,d\varphi_2\end{array}\right\}}{\left\{\begin{array}{l}\displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}e^{\frac{\mu^2}{x^3}\frac{1}{k\Theta}[\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_2-\varphi_1)]}\\ \times\sin\theta_1\sin\theta_2\,d\theta_1\,d\theta_2\,d\varphi_1\,d\varphi_2\end{array}\right\}}.$$

Posant $\overline{W} = (A - B)/C$, on a, par un développement de $\overline{W}$ en série multiple dont les indices n, p, j sont des entiers :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l}\displaystyle A = -\frac{\mu^2}{x^3}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\mu^2}{x^3}\frac{1}{k\Theta}\right)^{2n+1}\sum_{p=0}^{n}\frac{2^{2n-4p-1}(p+1)}{(2n-2p)!}\left\{\sum_{j=0}^{p+1}\frac{(-1)^j}{j!(p+1-j)!(2n-2j+3)}\right\}^2,\\ \displaystyle B = 2\frac{\mu^2}{x^3}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\mu^2}{x^3}\frac{1}{k\Theta}\right)^{2n+1}\sum_{p=0}^{n}\frac{2^{2n-4p+1}}{(2n-2p+1)!}\left\{\sum_{j=0}^{p}\frac{(-1)^j}{j!(p-j)!(2n-2j+1)}\right\}^2,\\ \displaystyle C = \sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\mu^2}{x^3}\frac{1}{k\Theta}\right)^{2n}\sum_{p=0}^{n}\frac{2^{2n-4p}}{(2n-2p)!}\left\{\sum_{j=0}^{p}\frac{(-1)^j}{j!(p-j)!(2n-2j+1)}\right\}^2.\end{array}\right.$$

L'étude numérique du système (1) sur ordinateur conduit à un réseau de courbe qui traduit l'interaction dipolaire sur l'espace des températures et des moments dipolaires. Cette séparation initiale des variables permet d'accéder à l'expression analytique (2) en termes de température Θ et de moment dipolaire μ tout à fait essentielle pour qu'un traitement statistique au sens de la théorie cellulaire soit possible :

$$(2)\quad \overline{W} = -\frac{\mu^2}{x^3}\left(\frac{\mu^2}{x^3}\frac{1}{k\Theta}\right)\frac{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\mu^2}{x^3}\frac{1}{k\Theta}\right)^{2n}\left[\sum_{p=0}^{n}\frac{2^{2n-4p-1}(p+1)}{(2n-2p)!}\times\left\{\sum_{j=0}^{p+1}\frac{(-1)^j}{(p+1-j)!\,j!\,(2n-2j+3)}\right\}^2+\frac{2^{n-4p+1}}{(2n-2p+1)!}\times\left\{\sum_{j=0}^{p}\frac{(-1)^j}{j!\,(p-j)!\,(2n-2j+3)}\right\}^2\right]}{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\mu^2}{x^3}\frac{1}{k\Theta}\right)^{2n}\sum_{p=0}^{n}\frac{2^{2n-4p}}{(2n-p)!}\left\{\sum_{j=0}^{p}\frac{(-1)^j}{j!\,(p-j)!\,(2n-2j+1)}\right\}^2}.$$

Faisons intervenir les formes réduites

$$\tilde{\Theta} = \frac{k\Theta}{\Lambda^*},\qquad \tilde{V} = \frac{V}{V^*},\qquad \tilde{t} = 3\sqrt{2}\,\frac{\mu^2}{\Lambda^* V^*}\qquad (k = \text{constante de Boltzmann})$$

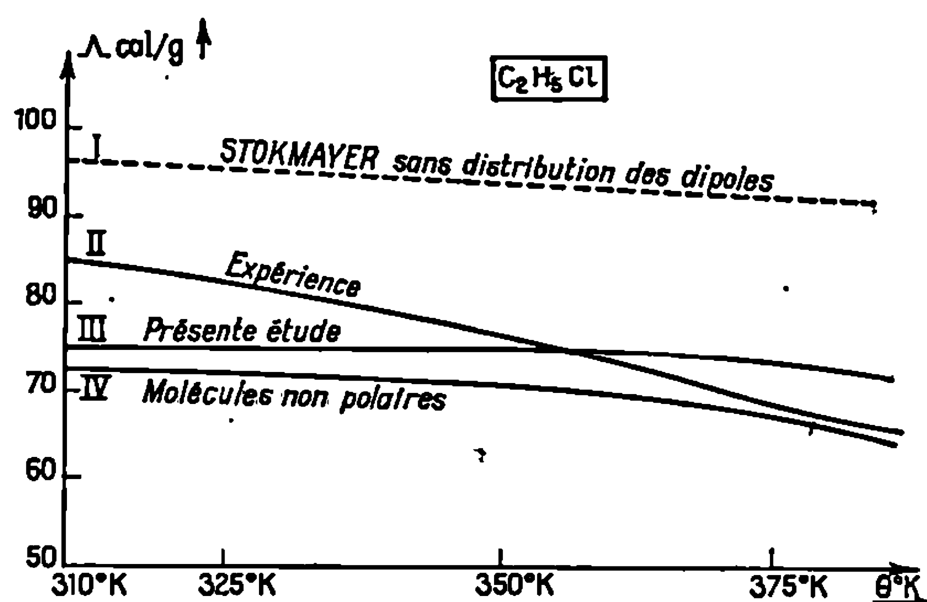
de la température Θ, du volume V et du moment dipolaire μ par rapport aux paramètres spécifiques

$$\Lambda^* = z\,\varepsilon^* \qquad \text{et} \qquad V^* = \sqrt{2}\left(\frac{\sigma}{a}\right)^3$$

pour une coordinence z, une distance interparticulaire moyenne a, un diamètre de collision σ et la profondeur ε^* du puits de potentiel d'interaction.

Par une étude statistique de (2) conforme à des travaux antérieurs [2] on a l'expression F qui caractérise le modèle proposé et qui doit être nulle :

$$F = 1 + \frac{1}{\tilde{\Theta}}\left\{\frac{4}{\tilde{V}^4}\left[1 - 2t^*\left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}\right)^3 C_2\right]\frac{h_l}{h} + \frac{2}{\tilde{V}^4}\left[1{,}01 - 2t^*\left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}\right)^3 C_2\right]\right.$$
$$- \frac{4}{\tilde{V}^2}\left[1 + 2t^*\left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}\right)c_0\right]\frac{h_m}{h} - \frac{2}{\tilde{V}^2}\left[1{,}205 + \left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}\right)t^* c_0\right]$$
$$\left. - \frac{6}{\tilde{V}}c_4\left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}\right)^3 2t^*\frac{h_p}{h} - \frac{3c_4}{\tilde{V}^6}2t^*\left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}\right)^5\right\}$$
$$- \exp\left\{-\operatorname{Log} 2\pi h\sqrt{2} + \frac{1}{\tilde{\Theta}}\left[\frac{2{,}5}{\tilde{V}^4}\left(1{,}01 - 2t^*\left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}\right)^3 c_2\right) - \frac{3}{\tilde{V}^2}\left(1{,}025 + \frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}t^* c_0\right)\right.\right.$$
$$- \frac{3{,}5}{\tilde{V}^6}2t^*\left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}\right)^5 c_4 + \frac{4}{\tilde{V}^4}\frac{h_l}{h}\left(1 - 2t^*\left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}\right)^3 c_2\right)$$
$$\left.\left. - \frac{4}{\tilde{V}^2}\left(1 + \frac{t^* 6}{\tilde{\Theta}}\right)\frac{h_m}{h} - \frac{6}{\tilde{V}^6}2t^*\left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}}\right)^3 c_4\frac{h_p}{h}\right]\right\}.$$



Relation dans laquelle les $C_i (i = 0, 2, 4)$ désignent les coefficients du développement de l'expression (2) avec

$$h = \int_0^{y_0} \rho \, dy; \quad h_l = \int_0^{y_0} l(y) \rho \, dy; \quad h_{(m)} = \int_0^{y_0} m_y \rho \, dy; \quad h_p = \int_0^{y_0} p(y) \rho \, dy;$$

$$\rho = \exp \left\{ - \frac{\Lambda^*}{k\Theta} \left[\left(1 - 2 t^* c_2 \left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}} \right)^3 \right) \frac{l(y)}{\tilde{V}^4} \right. \right.$$
$$\left. \left. - 2 \left(1 + t^* c_0 \frac{t^*}{\tilde{\Theta}} \right) \frac{m(y)}{\tilde{V}^2} - \frac{p(y)}{\tilde{V}^6} 2 t^* c_4 \left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}} \right)^5 \right] \right\} \sqrt{y},$$

où la distance r d'une particule au centre de sa cellule figure dans les polynômes l, m, p de la variable $y = (r/a)^2$ définis par

$$l(y) = (1 + 12y + 25{,}2y^2 + 12y^3 + y^4)(1 - y)^{10} - 1,$$
$$m(y) = (1 + y)(1 - y)^{-4} - 1,$$
$$p(y) = (1 + 35y + 273y^2 + 715y^3 + 715y^4 + 273y^5 + 35y^6 + y^7)(1 - y)^{-16} - 1.$$

La résolution de $F = 0$ sur ordinateur donne les couples de température $\tilde{\Theta}$ et de volume $\tilde{V}$ réduits dont la substitution dans l'expression (3) ci-dessous de la chaleur de vaporisation réduite $\tilde{\Lambda}$:

$$\tilde{\Lambda} = - \left\{ \frac{1}{\tilde{V}^6} \frac{h_l}{h} \left[24 t^* c_4 \left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}} \right)^5 \right] + \frac{1}{\tilde{V}^4} \left[5 - 16 t^* \left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}} \right)^3 c_2 \right] \frac{h_l}{h} - \frac{2}{\tilde{V}^2} \frac{h_m}{h} \left[3 + 4 t^* \left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}} \right) c_0 \right] \right.$$
$$\left. + \frac{2t^*}{\tilde{V}^6} c_4 \left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}} \right)^5 + \frac{1}{\tilde{V}^4} \left[2{,}525 - 8 t^* \left(\frac{6t^*}{\Theta} \right) c_2 \right] - \frac{1}{\tilde{V}^2} \left[3{,}615 + 2 t^* c_0 \left(\frac{6t^*}{\tilde{\Theta}} \right) \right] \right\},$$

conduit à la courbe théorique (III) de la chaleur de vaporisation $\tilde{V}$ (*fig.*), pour le chlorure d'éthyle ($\tilde{t} = 0{,}2$; $\varepsilon^*/k = 320$°K; $\sigma = 5{,}41$ Å) [3].

Relativement à l'expérience [4] (courbe II), la théorie proposée (courbe III) permet d'améliorer du côté des hautes températures la représentation

des liquides polaires (courbe I) qui résulte d'une étude ([2]) où l'influence de la température est négligée.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

([1]) W. H. STOCKMAYER, *J. Chem. Phys.*, 9, 1951, p. 398.
([2]) H. BRUSSET, L. KAISER, D. JACQUEMONT et A. M. VEUZIC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1968, p. 567.
([3]) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS et R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, New York, 1967, p. 214.
([4]) W. A. ROTH, *Thermochimie*, Herman, Paris, 10, 1937, p. 17.

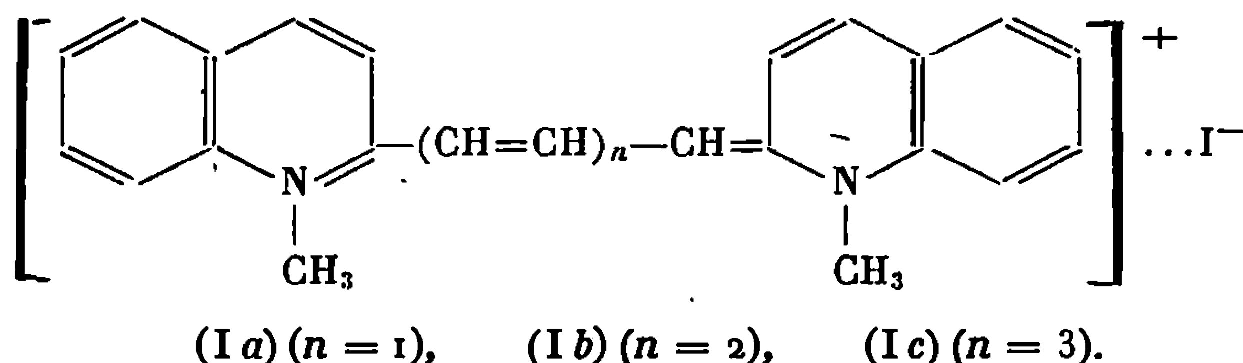
(Centre de Recherches de Chimie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier, Paris,* 3e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité électrique de quelques colorants appartenant au groupe des cyanines.* Note (*) de MM. **Marc Heider**, **Pierre Lochon** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

On a mesuré la conductivité électrique et l'énergie d'activation de conductivité de trois cyanines. Il s'agit des iodures de bis-(méthyl-1 quinolyl)-2,2' triméthine (I *a*), pentaméthine (I *b*) et heptaméthine (I *c*) cyanine. On met ainsi en évidence une certaine corrélation entre les valeurs trouvées et la structure chimique des composés étudiés.

1. Introduction. — Il est généralement admis que l'accroissement du degré de conjugaison d'une structure organique est favorable à une diminution de la résistivité électrique du solide correspondant. En fait, une telle corrélation n'est pas toujours univoque comme l'ont montré L. K. H. Van Beck et W. Drenth ([1]) en expérimentant sur une série de diphénylpolyènes.

Pour plusieurs raisons [([2]), ([3])], il nous a semblé que les cyanines dont les propriétés optiques évoluent d'une façon plus régulière avec le degré de conjugaison pourraient être des modèles mieux adaptés pour entreprendre une telle étude. Nous avons donc examiné le comportement électrique de trois iodures de bis-(méthyl-1 quinolyl)-2,2' cyanine qui diffèrent par la longueur de la séquence polyméthinique médiane.



(I *a*) (n = 1), (I *b*) (n = 2), (I *c*) (n = 3).

2. Préparation des produits :

(I *a*) Par condensation de l'iodure de N-méthylquinaldinium sur l'orthoformiate d'éthyle ([4]) : F 305°C; λ_{max} 605 mμ (dans MeOH).

(I *b*) Par réaction du même sel ammonium sur le tétraéthoxypropane ([5]) : F 270°C; λ_{max} 710 mμ (dans MeOH).

(I *c*) En utilisant la même méthode avec le chlorhydrate d'anilino-1 anilo-5 pentadiène-1,3 ([6]). F 225°C; λ_{max} 817 mμ (dans MeOH).

3. Dispositif de mesure. — Les résistivités sont mesurées sur des disques obtenus par compression (10 t/cm^2) de prises d'essai pulvérulentes préalablement conditionnées.

3.1. *Montage.* — Les essais sont effectués, en courant continu, avec un pont qui rassemble une alimentation stabilisée (« Fontaine » H.450) et un électromètre (« Keithley » 610BR) dont la précision est accrue par l'adjonction d'un générateur à intensité constante (source de picoampères « Keithley » 261), ce qui permet d'employer la méthode d'opposition.

3.2. *Cellules.* — Deux cellules ont été utilisées.

La première est analogue à celle qui a été décrite par L. T. Yu et R. Buvet (7). Le produit organique s'y trouve isolé de l'atmosphère extérieure et l'on peut donc faire des mesures sur des échantillons contenant une quantité déterminée d'un absorbat volatil. Les contacts sont assurés par du mercure.

Le second dispositif a été plus particulièrement adapté pour étudier des produits dégazés sous vide. Les faces de la pastille examinée sont préalablement recouvertes d'un mince film de graphite et le disque est immobilisé, sous une pression fixe, entre deux électrodes planes métalliques. Le montage est conçu de façon telle que l'équilibre thermique des pièces soit rapidement atteint même sous vide (2).

Un système thermostatique permet, dans les deux cas, d'opérer à une température fixe prise entre — 25 et + 80°C.

4. Résultats expérimentaux. — 4.1. *Précision des mesures.* — Lorsqu'on l'extrait du moule de pastillage, le disque-échantillon subit une détente progressive qui peut être accélérée par recuit. Les mesures de résistivité sont effectuées lorsque l'équilibre mécanique est atteint.

Le comportement électrique des produits examinés dépend de leur état d'hydratation. La diffusion de l'eau dans la pastille étant très lente, il convient de conditionner les prises d'essai lorsqu'elles sont encore sous forme de poudre.

Dans la mesure où le produit satisfait aux critères de la pureté chromatographique, ce qui exige généralement deux recristallisations, les résultats obtenus ne dépendent pas de l'origine de l'échantillon.

Lorsque ces causes d'erreur interviennent seules, l'incertitude sur la conductivité est inférieure à 30 % et l'énergie d'activation est déterminée à 1 % près.

4.2. *Résultats des mesures.* — Les valeurs trouvées sont portées sur le tableau I.

Tableau I.

Composé.	σ_{25} ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$).	E_{th} (é V).
(I *a*)	2.10^{-13} (à 30 % près)	1,80 (à 1 % près)
(I *b*)	$10^{-11} < \sigma_{25} < 10^{-9}$	$1,40 < E_{th} < 1,87$
(I *c*)	$5.10^{-9} < \sigma_{25} < 1,6.10^{-7}$	$0,70 < E_{th} < 0,98$

La conductivité σ_{25} a été mesurée à 25°C sur des échantillons anhydres, avec un champ appliqué de l'ordre de 100 $V.cm^{-1}$. La seconde indication E_{th}

est l'énergie d'activation thermique de conductivité calculée à partir de la relation exponentielle :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{th}}{2kT}\right).$$

On constatera que, dans le cas des espèces (I *b*) et (I *c*), les intervalles d'erreurs sont supérieurs aux écarts précédemment indiqués. Ceci tient à certaines particularités de leur comportement électrique ([2]).

Cyanine (I *a*). — La loi d'Ohm est respectée tant que le champ appliqué n'excède pas 1000 $V.cm^{-1}$. L'air n'a pas d'influence sur la résistivité dans l'obscurité. Lorsque le produit est faiblement hydraté (moins de 4 % en poids d'eau) et que la tension appliquée n'est pas trop élevée (champ inférieur à 100 $V.cm^{-1}$), la conductivité σ_{25} varie en fonction de la teneur en eau t_{H_2O} (% en poids) suivant la loi :

$$\log\sigma_{25} = (\log\sigma_{25})_0 + 1{,}1\, t_{H_2O}.$$

En dehors de ces limites, il apparaît des phénomènes instables qui sont vraisemblablement dus à une conductivité ionique.

Cyanine (I *b*). — Le comportement de ce composé est assez irrégulier même à l'état sec. On observe dans la plupart des cas des phénomènes transitoires dans des régimes de conduction apparemment électronique. Ce réactif subit, lorsqu'il est chauffé à l'état solide, des transformations irréversibles. On peut préciser les conditions dans lesquelles les valeurs trouvées pour σ_{25} et E_{th} se rapprochent de l'une ou l'autre des deux limites de l'intervalle d'incertitude ([2]).

Cyanine (I *c*). — Dans une moindre mesure, les remarques qui précèdent sont également valables pour le réactif (I *c*). Dans ce cas toutefois, nous avons pu nous assurer que la température de recuit à laquelle était effectuée la détente influait systématiquement sur les valeurs expérimentales de σ_{25} et de E_{th} ([2]).

5. Conclusion. — Pour des raisons qui tiennent aux propriétés physiques des trois cyanines étudiées, il n'est pas possible de mesurer dans tous les cas, avec une égale précision, les grandeurs σ_{25} et E_{th}.

Toutefois, en se reportant au tableau I, on constatera que la résistivité et l'énergie d'activation attribuée à ces espèces homologues tendent bien à diminuer lorsque la longueur de la chaîne polyméthinique augmente.

En particulier, l'heptaméthinecyanine (I *c*) constitue un matériau organique assez remarquable, dont la résistivité à l'état anhydre, s'abaisse à $10^7\,\Omega.cm$.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) L. K. H. Van Beck, W. Drenth et G. de Vries, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 1.
(2) M. Heider, *Thèse Doct. Spéc.*, Nancy, 1968.
(3) H. Meier, *Die Photochemie der organischen Farbstoffe*, Springer Verlag, Berlin, 1963.
(4) F. M. Hamer, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2796.
(5) M. Koral et coll., *J. Chem. Engin. Data*, 10, n° 1, 1965, p. 67.
(6) T. Ogata, *Proc. Imp. Acad.*, Tokyô, 8, 1932, p. 421.
(7) L. T. Yu et R. Buvet, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 677.

(*Laboratoire de Chimie industrielle organique*)
E. N. S. I. C., C. N. R. S., E. R. A. n° 23,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude cinétique du système électrochimique* Cu(I)-Cu *à* 450°C *par la méthode de double impulsion potentiostatique.* Note (*) de MM. **Jacques Bouteillon, Jacques De Lépinay** et Mme **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'exploitation des courbes de polarisation cathodique $\eta = f(\ln | i_a |)$ tracées par la méthode de double impulsion potentiostatique, permet la détermination du coefficient de transfert β, de la densité de courant d'échange normale i^0, et de la constante de vitesse k du système Cu(I)-Cu à 450°C. Les valeurs obtenues montrent que ce système est très rapide ($k = 10^{-3}$ cm.s^{-1}).

Aucune étude cinétique relative au système électrochimique Cu(I)-Cu en solution de sels fondus n'ayant été publiée, nous nous sommes proposé de déterminer les caractéristiques β, i^0 et k de ce système. Nous avons utilisé à cette fin la méthode de double impulsion potentiostatique dont aucun exemple d'application, semble-t-il, n'a été encore signalé.

Le mélange eutectique LiCl-KCl, desséché puis déshydraté par un courant de chlorure d'hydrogène gazeux [1], est employé comme solvant. Le chlorure cupreux servant de soluté est préalablement débarrassé des traces d'ions Cu(II) qu'il contient par dissolution fractionnée dans l'acide sulfurique concentré, puis dans l'alcool éthylique.

L'électrolyte est contenu dans une cellule cylindrique de verre « pyrex » de 40 cm de hauteur, fermée par un bouchon laissant passage aux électrodes et au thermocouple. Deux tubes annexes permettent de maintenir l'électrolyte sous atmosphère contrôlée au cours des diverses étapes de purification et de mesure. La cellule, protégée par un blindage métallique sur toute sa hauteur, est placée dans le four électrique de chauffage.

La figure 1 représente la disposition des trois électrodes fixées par collage dans le bouchon. L'électrode de travail et la contre-électrode sont en cuivre. La surface active de l'électrode de travail T, préalablement polie mécaniquement puis chimiquement, est délimitée à l'aide d'un rodage verre-métal. La contre-électrode C est un disque plan disposé horizontalement. La demi-pile R de référence Ag-AgCl est contenue dans un tube de verre « pyrex » dont l'extrémité est effilée en forme de capillaire de Luggin.

Nous avons montré récemment [2] que l'application de la méthode de double impulsion potentiostatique en milieu de sels fondus permet une lecture directe du courant d'activation, si l'on règle la préimpulsion de

telle sorte qu'une surcharge soit imposée à la capacité de double couche de l'électrode.

Par cette méthode, pour chaque valeur de l'activité $[Cu(I)]_0$ déterminée par mesure de la tension d'équilibre, nous avons tracé la courbe de variation de la surtension d'activation η en fonction de la densité de courant

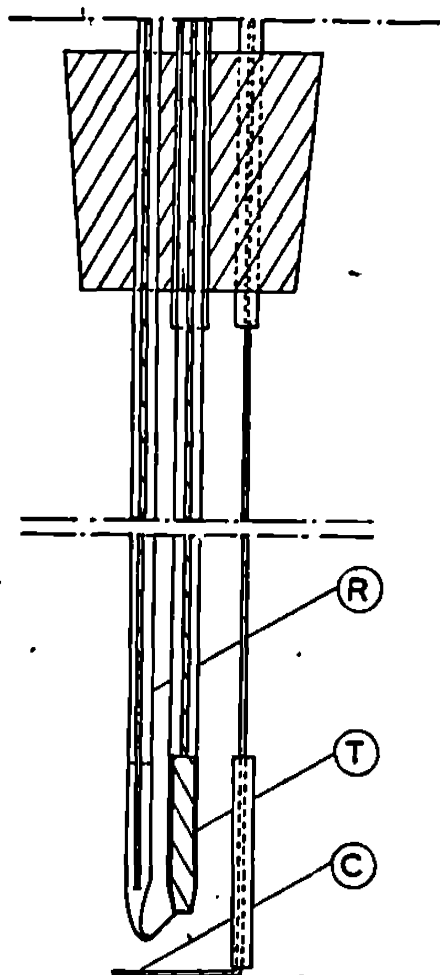


Fig. 1.

d'activation i_a. La partie linéaire de ces courbes représentées en coordonnées semilogarithmiques (*fig.* 2) vérifie l'équation de Tafel ([1]).

$$(1) \qquad \eta = \frac{RT}{\beta n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\beta n F} \ln |i_a|,$$

i_0, densité de courant d'échange à l'équilibre;
n, nombre d'électrons échangés.

La mesure de la pente des trois droites parallèles donne le coefficient de transfert cathodique.

$$\beta_{Cu(I)-Cu} = 0{,}48.$$

Les densités de courant d'échange correspondant aux diverses valeurs de l'activité $[Cu(I)]_0$ sont obtenues par lecture de l'abscisse à l'origine ($\eta = 0$) des droites de Tafel. Ces valeurs sont en accord avec celles déduites de la pente des courbes de polarisation au voisinage de l'équilibre : ainsi pour $[Cu(I)]_0 = 14.10^{-6}$ on trouve 210 mA.cm^{-2} par la première détermination et 200 mA.cm^{-2} par la deuxième.

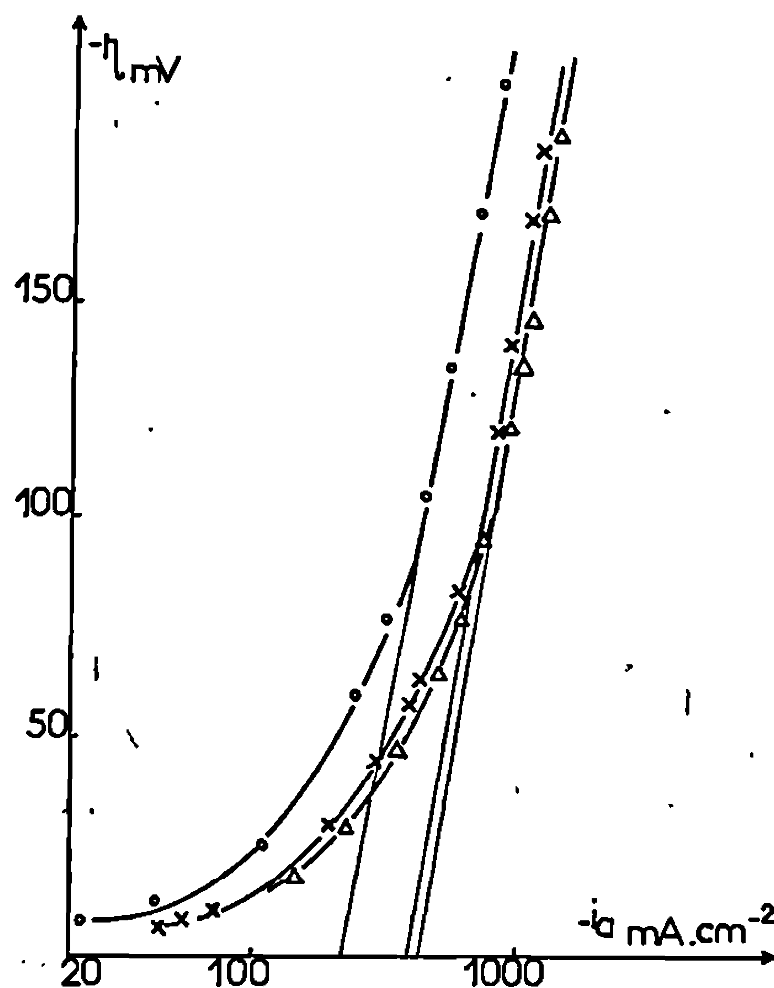


Fig. 2.

○ $[\mathrm{Cu\,(I)}]_0 = 14.10^{-6}$;
× $[\mathrm{Cu\,(I)}]_0 = 43.10^{-6}$;
△ $[\mathrm{Cu\,(I)}]_0 = 63.10^{-6}$.

La connaissance des densités de courant d'échange permet de contrôler la valeur du coefficient de transfert précédemment obtenue et de calculer la densité de courant d'échange normale i^0. Ces grandeurs sont liées par la relation [2]

(2) $$i_0 = i^0 [\mathrm{Cu\,(I)}]_0^{1-\beta} [\mathrm{Cu}]_0^{\beta}.$$

En remplaçant $[\mathrm{Cu(I)}]_0$ et $[\mathrm{Cu}]_0$ par leurs expressions en fonction de la tension standard e^0 et de la tension d'équilibre e donnée par la loi de Nernst, on peut écrire l'équation (2) sous la forme

(3) $$\ln i_0 = \ln i^0 + \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}(1-\beta)\,(e - e^0).$$

D'où

(4) $$\beta = 1 - \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}} \left(\frac{d \ln i_0}{d e}\right).$$

On en tire $\beta = 0{,}54$, valeur compatible avec celle déduite de la relation (1). Pour la densité de courant d'échange normale, l'expression (2) donne des valeurs voisines de

$$i^0_{\mathrm{Cu\,(I)-Cu}} = 2\,000\ \mathrm{mA.cm^{-2}}$$

pour les diverses valeurs de $[\mathrm{Cu(I)}]_0$.

On en déduit la constante de vitesse, proportionnelle à i^0

$$k_{Cu(I)-Cu} = 10^{-3}\ cm.s^{-1}$$

dont la valeur élevée met en évidence la rapidité du système électrochimique Cu(I)-Cu à 450°C.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) H. A. Laitinen et C. H. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1015.

(2) J. Amosse, J. Bouteillon et Mme M. J. Barbier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 22.

(Laboratoire d'Étude des Réactions chimiques et électrochimiques minérales, associé au C. N. R. S., 39, boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.)

MÉTALLURGIE. — *Application de l'émission ionique secondaire à l'étude de l'autodiffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium.* Note (*) de MM. **Pierre Contamin** et **Georges Slodzian**, transmise par M. Louis Néel.

L'emploi de l'analyseur ionique a permis de déterminer des profils d'autodiffusion de ^{18}O dans UO_2 massif fritté : on mesure les variations des intensités relatives des ions secondaires $^{18}O^-$ et $^{16}O^-$ émis par l'échantillon bombardé par des ions argon de 13,8 keV; la vitesse de pulvérisation de l'oxyde, qui dépend de l'orientation des grains par rapport au faisceau primaire, est d'environ 0,3 μ/mn.

On a déterminé précédemment [1] par spectrométrie de masse à étincelles les gradients de concentration en oxygène-18 obtenus par autodiffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique massif. Cette Note se propose de présenter les résultats obtenus à l'aide de l'analyseur ionique [2].

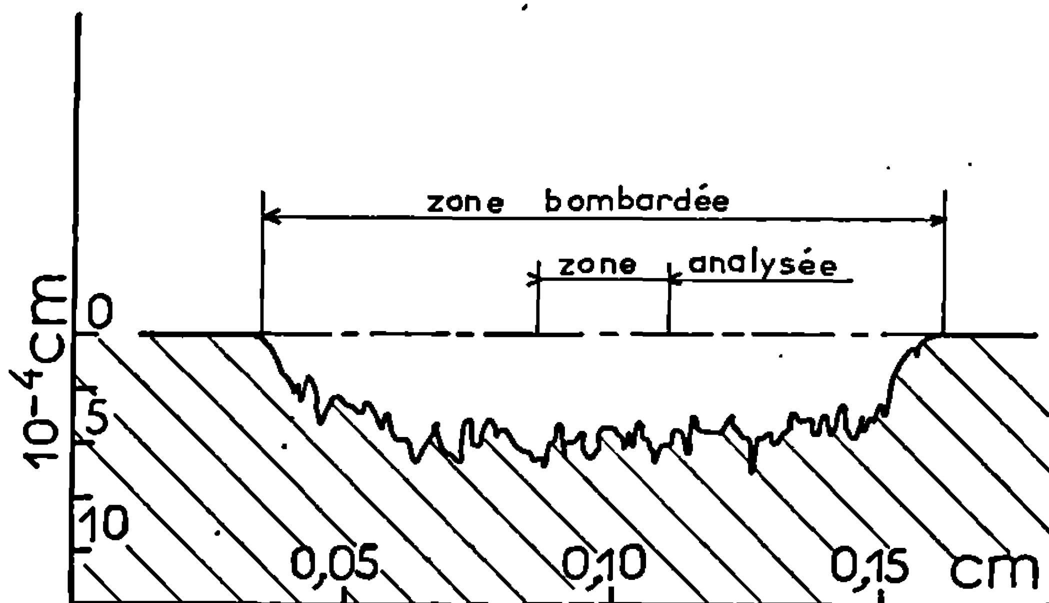


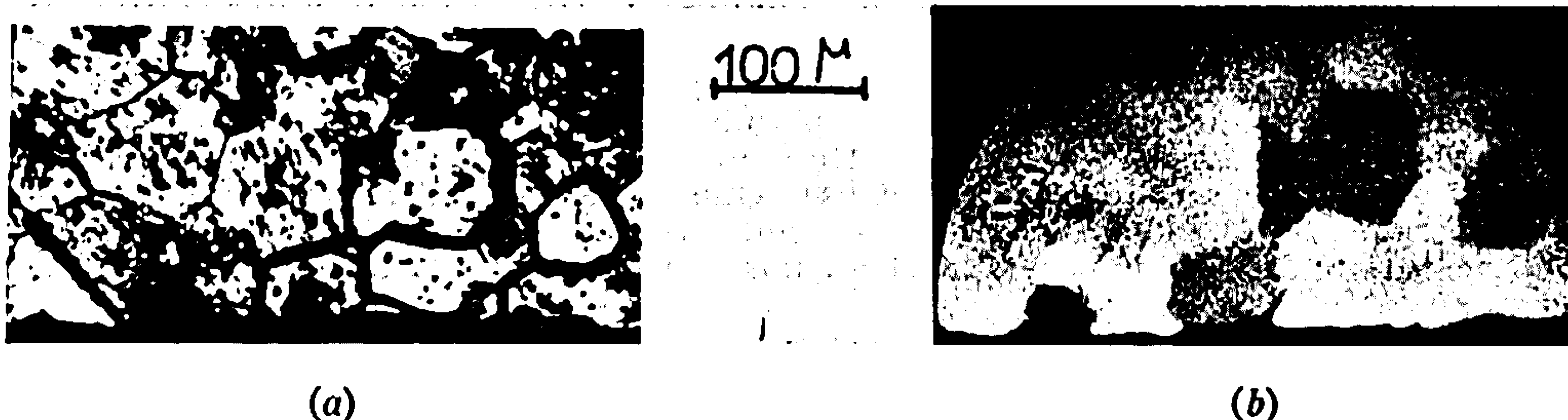
Fig. 1. — Profil relevé au perthomètre sur un oxyde bombardé 20 mn (diamètre moyen des grains : 2.10^{-3} cm).

Nous nous bornerons à rappeler que l'on presse à basse température deux cylindres (Ø = 1,5 cm) d'oxyde naturel fritté, recouverts d'un dépôt de poudre d'oxyde d'uranium enrichi à 80 % en ^{18}O. Le couple obtenu subit alors le recuit nécessaire pour provoquer une diffusion de ^{18}O de plusieurs dizaines de microns, puis il est tronçonné en parallélépipèdes rectangles de section carrée (0,3 cm × 0,3 cm). Les échantillons qui n'appartiennent pas à la zone corticale du cylindre sont abrasés à différentes profondeurs perpendiculairement à l'axe de diffusion avant d'être examinés dans l'analyseur ionique.

Après avoir vérifié que le traitement de pressage n'entraîne pas de migration notable de ^{18}O dans le couple de diffusion, nous avons analysé un échantillon recuit pendant 5 h à 1020°C sous hydrogène.

Dans l'analyseur ionique, les échantillons sont soumis à un bombardement d'ions argon de 13,8 keV d'énergie qui provoque une pulvéri-

sation de la cible en même temps que l'émission d'ions secondaires caractéristiques des éléments qui la composent. Dans le cas de l'oxyde d'uranium, la rupture des liaisons à caractère ionique existant entre l'uranium et l'oxygène conduit à une émission intense d'ions O^-. Nous avons donc



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — UO_2 stœchiométrique à gros grains.
(*a*) micrographie; (*b*) image ionique $^{16}O^-$.

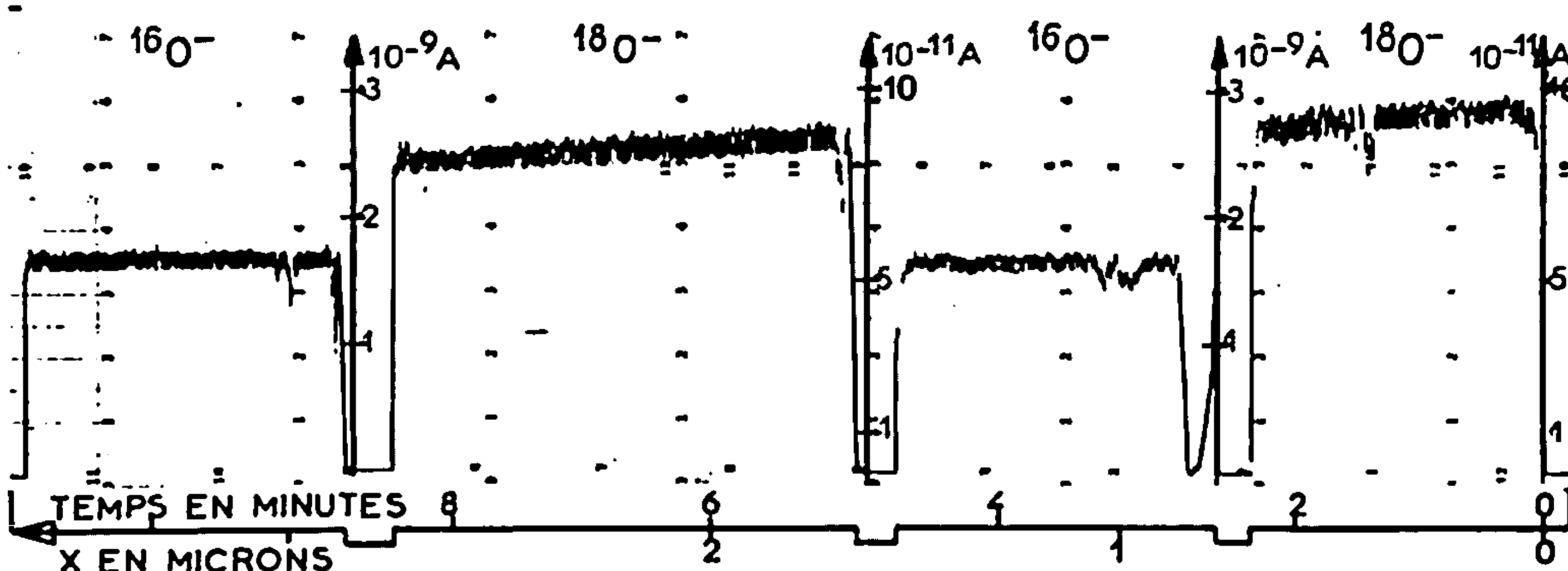


Fig. 3.

déterminé la variation de la concentration relative d'oxygène-18 à partir des mesures de courants d'ions $^{16}O^-$ et $^{18}O^-$ faites sur les échantillons abrasés à des niveaux différents.

La plage bombardée se présente comme un cratère de section elliptique de dimensions 0,05 cm × 0,15 cm; pour les échantillons frittés, le fond de ce cratère ressemble à un pavage d'inégale hauteur dont le profil (*fig.* 1) a été relevé à l'aide d'un rugosimètre Perthen. Cet aspect résulte du fait que la vitesse de pulvérisation dépend de l'orientation cristalline des grains d'oxyde par rapport à la direction du faisceau incident, de sorte qu'au bout d'un certain temps de bombardement, l'épaisseur de matière arrachée diffère d'un grain à l'autre. Sur les photographies des images ioniques [3] de distribution obtenues avec des ions $^{16}O^-$ (*fig.* 2), ceci se traduit par des différences de noircissement. En effet, si l'on admet que le taux d'ionisation (rapport du nombre d'ions O^- au nombre d'atomes d'oxygène arrachés) reste constant quelle que soit l'orientation des grains par rapport

à la direction du faisceau incident, les différents grains émettent des courants d'ions O^- proportionnels à leur vitesse de pulvérisation.

Au fur et à mesure que la pulvérisation progresse, des couches de plus en plus profondes sont mises à nu et peuvent ainsi être analysées. Les enregistrements des courants d'ions $I(^{16}O^-)$ et $I(^{16}O^-)$ en fonction du temps (*fig.* 3) montrent la décroissance de l'émission d'oxygène-18, et corrélativement, la croissance de l'émission d'oxygène-16. De plus, la mesure de la profondeur moyenne du cratère permet d'évaluer la vitesse d'érosion à 0,3 μ/mn environ. On peut donc déduire de ces enregistrements,

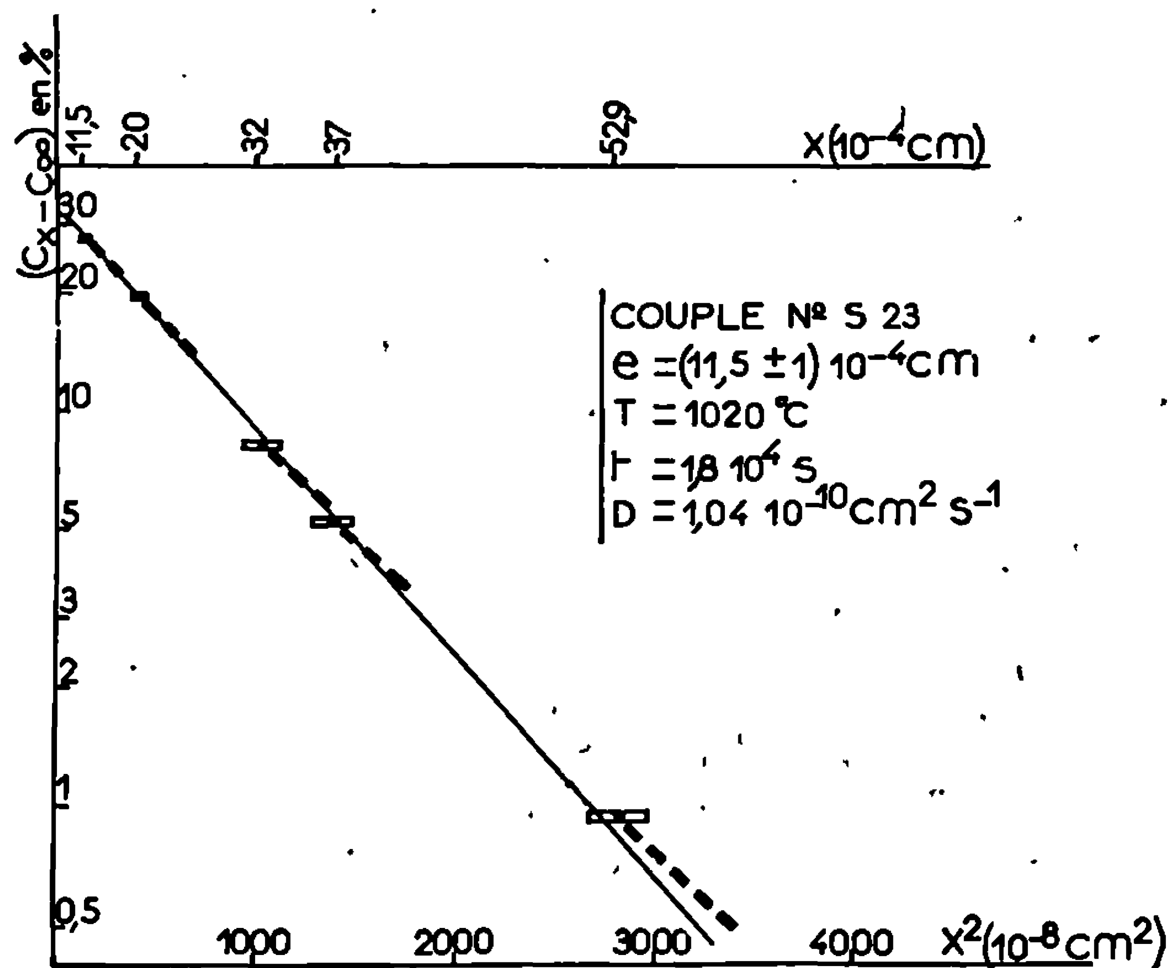


Fig. 4.

la variation de la concentration relative d'oxygène-18 sur une profondeur de plusieurs microns et déterminer ainsi, pour chaque niveau d'abrasion, un profil local de diffusion.

Il faut toutefois noter que le profil local ainsi obtenu résulte d'une moyenne qui s'effectue sur un certain nombre de grains car l'inégalité des vitesses d'attaque se traduit sur la profondeur par une incertitude que l'on peut estimer à $\pm 15\,\%$ de l'épaisseur de matière pulvérisée; on ne rencontre pas cet inconvénient sur un monocristal.

Sur la figure 4, nous avons tracé la courbe donnant les valeurs de $C_x - C_\infty$ en fonction du carré de la profondeur de diffusion x; C_x est la concentration relative en oxygène-18 à la profondeur x :

$$C_x = \frac{I(^{18}O^-)}{I(^{16}O^-) + I(^{18}O^-)};$$

C_∞ est la valeur de C_x sur l'oxyde naturel. On pourra noter que les pentes mesurées à chaque niveau sont très voisines de la pente générale du profil

obtenu lorsqu'on ne tient compte que des déterminations de concentration à la surface des échantillons abrasés. Un profil de diffusion assez abrupt pourrait être entièrement déterminé au cours d'une seule analyse, à condition d'opérer sur un monocristal.

Le coefficient d'autodiffusion

$$D = 1,04 \pm 0,05 . 10^{-10}\ \mathrm{cm^2.s^{-1}}\ \text{à}\ 1020^\circ\mathrm{C},$$

déterminé à l'aide du profil de la figure 4 précise celui déjà obtenu [1] pour cette température. On notera que l'incertitude principale est davantage liée à la précision de mesure des hauteurs d'abrasion qu'à la précision de l'analyse isotopique elle-même.

Les possibilités de réaliser des images ioniques et d'effectuer une analyse ponctuelle en ne recueillant que l'émission qui provient d'une petite région de l'objet, ont également été utilisées pour déterminer les gradients de concentration dans des plans contenant l'axe de diffusion. Cette méthode d'analyse appliquée à des échantillons soit monocristallins, soit frittés à grains de tailles différentes, devrait permettre de préciser les mécanismes de diffusion, notamment dans les joints de grains.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) P. Contamin et R. Stéfani, Rapport C. E. A.-R 3179, 1967.

(2) G. Slodzian, *Ann. Phys.*, 9, 1964, p. 591.

(3) Les images ioniques ont été réalisées dans les Établissements Cameca avec l'aide de M. J. M. Rouberol et de ses collaborateurs.

(P. C. : *Section de Métallurgie, Centre d'Études nucléaires,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère;*
G. S. : *Laboratoire de Physique des Solides associé au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences,
Bâtiment 210, *Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et étude du poly* D-γ-*glutamate de benzyle*-L-γ-*glutamate de benzyle. Mise en évidence d'une conformation hélicoïdale à l'état solide et en solution.* Note (*) de MM. **Gérard Spach**, **André Brack** et **Frédéric Heitz**, transmise par M. Georges Champetier.

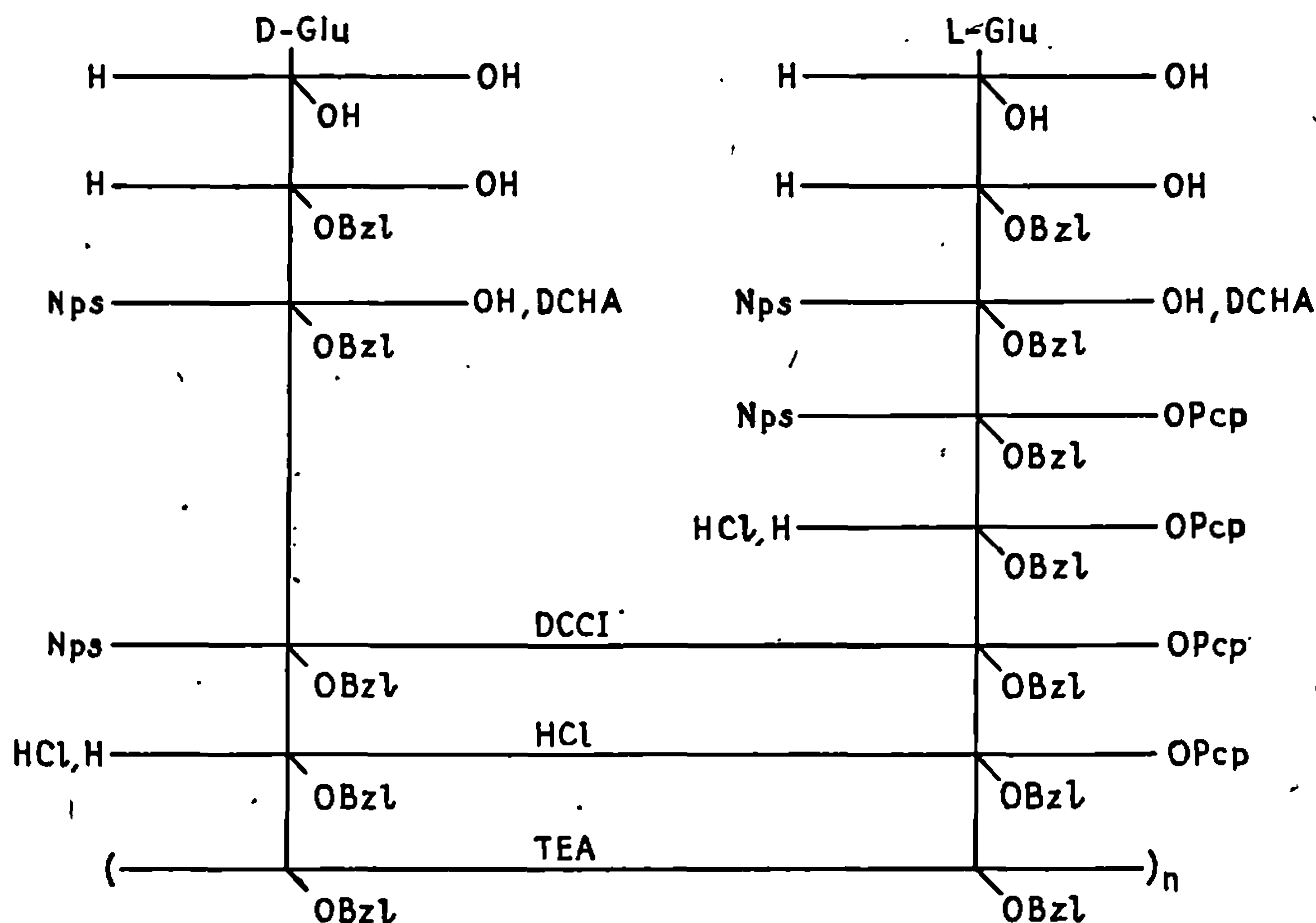
On décrit la préparation d'un copolypeptide constitué par des résidus énantiomorphes alternés. La conformation de ce polymère à l'état solide et en solution est étudiée.

La conformation des molécules de polypeptides contenant des résidus énantiomorphes dans le squelette dépend de la succession de ces résidus le long de la chaîne polypeptidique [(1), (2)].

Un cas particulier est constitué par l'enchaînement de motifs D et L régulièrement alternés. L'examen de modèles atomiques montre qu'il est encore possible de construire une structure en hélice α malgré l'existence d'interactions stériques entre tous les atomes de carbone β des chaînes latérales.

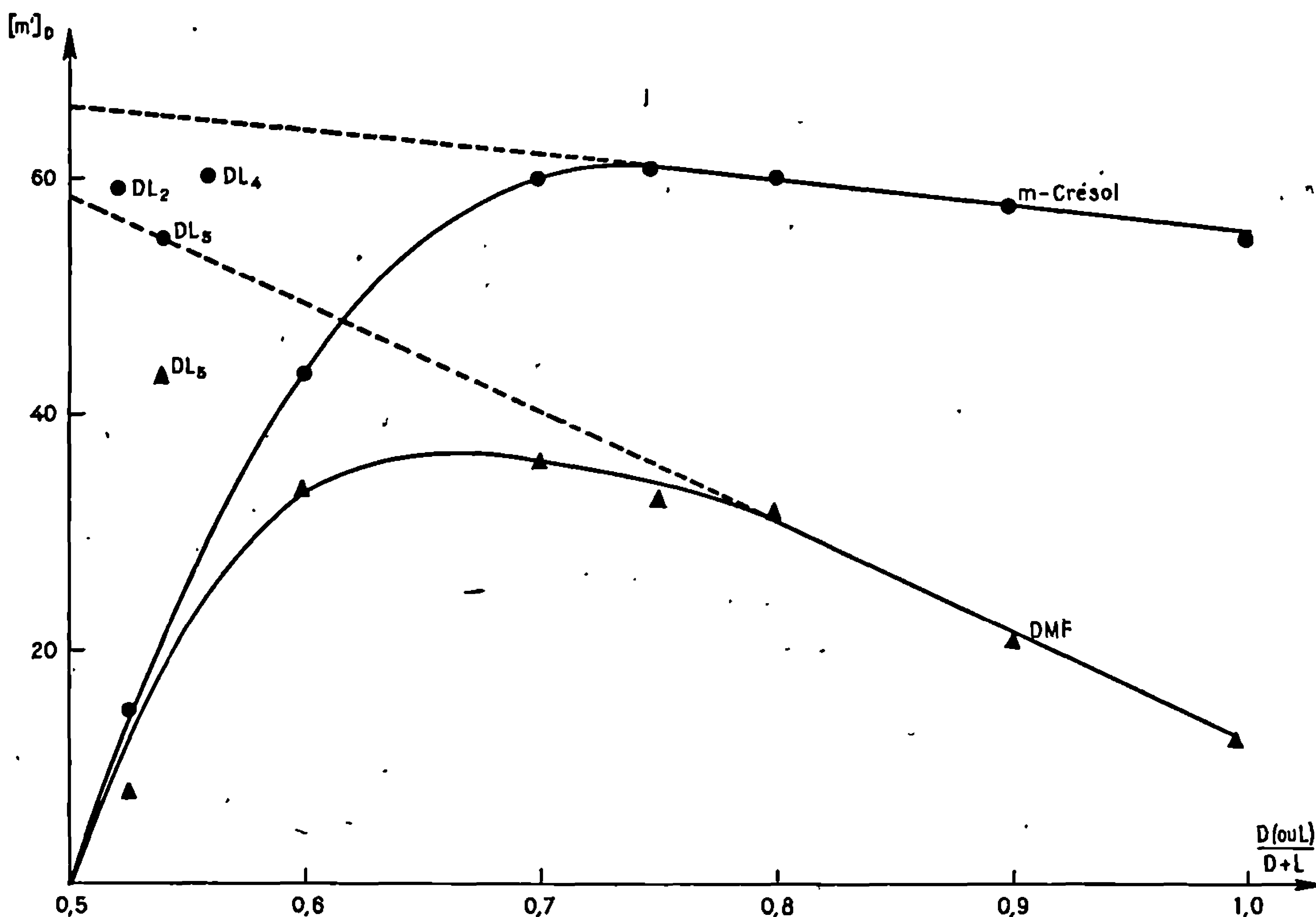
Afin de vérifier expérimentalement cette observation, nous avons préparé un polydipeptide, le poly D-γ-glutamate de benzyle-L-γ-glutamate de benzyle (P D-L GB), et comparé ses propriétés à celles de copolymères statistiques obtenus en copolymérisant différents mélanges de D- et L-N-carboxyanhydrides de glutamate de benzyle [(1), (2)].

Préparation et caractérisation du polymère. — Les différentes étapes de la préparation du polymère sont résumées dans le schéma suivant :



Abréviations : Bzl, benzyle; Nps, *o*-nitrophénylsulfényle; DCCI, dicyclohexylcarbodiimide; TEA, triéthylamine; Pcp, pentachlorophényle; DCHA, dicyclohexylamine.

Les masses moléculaires moyennes en poids du polymère dialysé dans le diméthylformamide (DMF) ont été estimées à partir de mesures viscosimétriques dans l'acide dichloracétique (ADC). La masse moléculaire la plus élevée a été obtenue en polycondensant l'ester pentachlorophénylique



Variation de $[m']_D$ en fonction de la composition en motifs D (ou L) des copolypeptides dans différents solvants [d'après Ballard, Bamford et Elliott ([2])]. Nos résultats sont indiqués par les annotations DL.

du dipeptide dans le benzène ([3]). Le rendement en polymère calculé à partir de l'acide L-glutamique est de 2 %. L'échantillon DL 5 possède une masse moléculaire de 21000, soit un degré de polycondensation moyen de 100 exprimé en nombre de liaisons peptidiques. Le spectre infrarouge de cet échantillon présente les bandes d'absorption d'un polypeptide de conformation α.

Le pouvoir rotatoire des échantillons a été mesuré en solution dans l'ADC. Nous obtenons des valeurs de $[\alpha]_D$ de l'ordre de 1°, ce qui correspond au remplacement d'un résidu L par un résidu D tous les 20 résidus en moyenne si l'on admet pour le poly D-glutamate de benzyle optique-

ment par une valeur de $+17,5^{\circ}$. Cet excès de motifs D résulte d'une réaction de racémisation affectant l'atome de carbone asymétrique du résidu L au cours de la polycondensation du dipeptide ou d'une différence de pureté optique des acides D- et L-glutamiques de départ ($[\alpha]_D = -30^{\circ},9$ et $+30^{\circ},3$, respectivement, C = 1, HCl, 6 N).

ÉTUDE A L'ÉTAT SOLIDE. — L'examen en lumière infrarouge polarisée d'un film orienté obtenu à partir d'une solution de l'échantillon DL 5 dans le chloroforme permet, d'après le signe du dichroïsme des bandes amides I et II, d'envisager l'existence d'une structure hélicoïdale.

Le cliché Debye-Scherrer de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54$ Å) effectué sur une fibre étirée indique un empilement hexagonal dont le premier espacement est de 13,15 Å. Les valeurs des espacements suivants sont aussi en accord avec les valeurs publiées dans la littérature pour un poly D, L-γ-glutamate de benzyle statistique de structure hélicoïdale α (4).

Les résultats obtenus à l'état solide sont donc en faveur de l'existence d'une conformation en hélice α.

ÉTUDE EN SOLUTION. — La mesure du pouvoir optique rotatoire spécifique molaire fournit des valeurs de $[m']_D^{25}$ comprises entre 40 et 60° selon le solvant utilisé (DMF, *m*-crésol). D'autre part, l'application de l'équation de Moffitt (5) à l'analyse de la dispersion de $[m']^{25}$ conduit à des valeurs du coefficient b_0 de $+360$ à $+310$ dans les mêmes solvants pour l'échantillon DL 5.

La valeur inattendue du pouvoir optique rotatoire spécifique molaire et celle du coefficient b_0, comparées à celles d'un polymère optiquement pur ($[m']_D^{25} \simeq 7^{\circ}$ et $b_0 = +600$ dans le DMF), semblent indiquer que le polymère est partiellement sous forme d'hélice α gauche sans qu'il soit possible de savoir si cette structure est la seule présente. Nos mesures ne nous permettent pas de lever l'indétermination suivante : s'agit-il d'un mélange d'hélices α gauches et de chaînes statistiques ou d'un mélange d'hélices α gauches et d'hélices α droites ?

Puisque l'analyse du pouvoir optique rotatoire du polydipeptide dans l'ADC révèle la présence d'un excès de forme D par rapport à la forme L, il nous est possible de comparer nos résultats à ceux qui ont été obtenus par d'autres auteurs (2) avec des poly D, L-glutamates de benzyle statistiques comportant une proportion variable de résidus D et L. Ces résultats sont reproduits sur la figure. Les courbes représentent la variation de $[m']_D$ en fonction de la composition du polymère. En extrapolant la partie linéaire de ces courbes vers la composition du polymère optiquement inactif, on doit, d'après ces auteurs, atteindre une valeur de $[m']_D$ représentant la contribution du squelette hélicoïdal, la contribution de tous les atomes de carbone asymétriques au pouvoir optique rotatoire devenant nulle. Les points qui représentent les valeurs que nous avons obtenues avec des polydipeptides alternés sont situés au voisinage de l'extrapo-

lation. Ce résultat est conforme à l'hypothèse que nous avons formulée concernant la structure des molécules en solution.

En outre, le spectre de dichroïsme circulaire d'une solution de l'échantillon DL 5 dans le chloroforme présente un maximum à 225 nm de signe opposé à celui observé dans les mêmes conditions pour le poly L-γ-glutamate de benzyle.

En conclusion, nous pensons que les molécules de P D-L GB possèdent, tant à l'état solide qu'en solution dans certains solvants, un taux de conformation hélicoïdale important. Un léger excès (environ 1 motif sur 20, soit en moyenne 5 par macromolécule) d'un énantiomère paraît suffisant pour donner un sens d'enroulement privilégié à la molécule. Ainsi, un petit déséquilibre dans la composition stéréochimique de la structure primaire entraîne à l'échelle de la macromolécule une dissymétrie plus importante. Cette interprétation implique que la transition hélice gauche-hélice droite est très brutale au voisinage du point correspondant au polymère méso. D'autre part, il pourrait être intéressant d'utiliser ce squelette hélicoïdal comme matrice configurationnelle pour essayer d'inverser la configuration des atomes de carbone asymétriques des résidus forcés dans une conformation inhabituelle pour aboutir à une dissymétrie complète.

(*) Séance du 5 août 1968.

(1) G. Spach, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 543.
(2) D. G. H. Ballard, C. H. Bamford et A. Elliott, *Makromol. Chem.*, 35, 1960, p. 222.
(3) G. Spach et A. Brack, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2023.
(4) C. H. Bamford, A. Elliott et W. E. Hanby, *Synthetic polypeptides*, Academic Press, New-York, 1956, p. 275.
(5) W. Moffitt, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 42, 1956, p. 736.

(*C. N. R. S., Centre de Biophysique moléculaire, La Source, Orléans, Loiret.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Fréquences des vibrations caractéristiques des groupements* GeC, GeOGe *et* GeOC *dans des dérivés organiques oxygénés du germanium.* Note (*) de M. **Michel Lebedeff**, Mme **Annette Marchand** et M. **Jacques Valade**, transmise par M. Henri Normant.

Spectres infrarouges de deux alkylgermanoxanes et de dix alcoxytrialkylgermaniums : attributions des fréquences d'absorption caractéristiques.

Nous présentons les premiers résultats concernant l'étude spectrographique d'alkylgermanoxanes et d'alcoxytrialkylgermaniums. Ce travail complète les recherches déjà publiées sur les molécules alcoxylées de séries isologues du silicium [(1), (2), (3)] et de l'étain (4).

Les spectres infrarouges des molécules suivantes à l'état pur et en solution dans les solvants appropriés, ont été examinés entre 3 600 et 300 cm^{-1} :

— hexaméthyl (I) et hexabutyl-germanoxane (II);

— alcoxytrialkylgermaniums R_3GeOR';

pour $R = CH_3$, $R' = CH_3$ (III), C_2H_5 (IV), n-C_8H_{17} (V), iso-C_3H_7 (VI), tert-C_4H_9 (VII), cyclo-C_6H_{11} (VIII);

pour $R = n$-C_4H_9, $R' = CH_3$ (IX), n-C_8H_{17} (X), iso-C_3H_7 (XI), cyclo-C_6H_{11} (XII).

Les spectres Raman des composés (I), (II), (III), (VI), (IX) et (X) ont été également enregistrés (5) à l'aide d'un spectrographe à laser, avec ou sans polarisation, afin de confirmer ou infirmer certaines attributions.

1. Vibrations de valence $\nu_a(GeC_3)$, $\nu'_s(GeC_3)$ et $\nu_s(GeC_3)$. — Pour toutes les molécules examinées qui renferment le groupement $—GeC_3$, on peut attendre au maximum les trois vibrations de valence ν_a, ν'_s et ν_s dans la région 400-800 cm^{-1}, par analogie avec les composés organosiliciés et stanniques étudiés précédemment [(1), (2), (4)].

La comparaison des spectres des dérivés (I) à (XII) avec ceux de composés R_4Ge ou R_3GeCl ($R = CH_3$ ou n-C_4H_9), que nous avons également enregistrés, nous a permis de préciser certaines attributions.

On remarque avec Markova (6) que le spectre de $(CH_3)_4Ge$ ne présente entre 1230 et 400 cm^{-1} que deux absorptions : 823 cm^{-1}, attribuée à un rocking de CH_3 lié au germanium et 600 cm^{-1}, qui ne peut correspondre qu'à une vibration de valence $\nu(Ge—C)$.

Comme il n'en est pas de même pour $(n\text{-}C_4H_9)_4Ge$, nous allons étudier séparément les dérivés méthylés et butylés.

Sur les spectres de $(CH_3)_3GeCl$ et $[(CH_3)_3Ge)_2O$ ainsi que sur ceux des composés (III) à (VIII), on relève deux groupes de bandes : un doublet intense à 614 ± 3 et 605 ± 4 cm^{-1} et une faible absorption à 569 ± 3 cm^{-1}. A la plus basse fréquence correspond une raie Raman polarisée pour les

TABLEAU.

Fréquences des vibrations de valence des groupes d'atomes caractéristiques d'alcoxytrialkylgermaniums R_3GeOR'.

R_3GeOR'.			ν_a(GeOC).		$\nu_a(GeC_3)$.		$\nu'_s(GeC_3)$.		ν_s(GeOC).		$\nu_s(GeC_3)$.	
n°	R	R'	I. R. (*)	I. R. (**)	I. R. (*)	R.	I. R. (*)	R.	I. R. (*)	R.	I. R. (*)	R.
III	CH_3	CH_3	1061	1052	615	–	602	605	651	–	566	571P
IV	–	C_2H_5	1101 1064	1097 1056	614	–	609	–	653	–	571	–
V	–	n-C_8H_{17}	1070	1062	615	–	607	–	653	–	568	–
VI	–	i-C_3H_7	980	970	617	618	609	610F	653	656P	571	574P
VII	–	t-C_4H_9	972	–	611	–	604	–	648	–	569	
VIII	–	C_6H_{11}	1097 1082 1071	1062	652	–	613	–	652	–	570	–
IX	n-C_4H_9	CH_3	1079 1059	1047	655	652	636	632P	588F	588P	561 f	565P
X	–	n-C_8H_{17}	1080 1074	1063	653	650	–	627P	582 f	–	566 f	565P
XI	–	i-C_3H_7	980	966	649	–	–	–	583 f	–	567 f	–
XII	–	C_6H_{11}	1079 1070	1062	654	–	–	–	586 f	–	570F	–

ν, fréquence en cm^{-1}; F, fort; f, faible; P, polarisée.

— Spectrographe infrarouge « Leitz », prisme de NaCl (largeur de fente spectrale : 2,5 cm^{-1}) pour la région 1400–650 cm^{-1}, prisme de KBr (largeur de fente spectrale : 5 cm^{-1}) pour la région 750–400 cm^{-1}; réseaux pour les autres domaines. Les concentrations c des composés et les épaisseurs de cellule l étaient de l'ordre de :

(*) dans CS_2 : $c = 0{,}20$–$0{,}40$ Mole/l et $l = 0{,}1$ mm;

(**) dans $HCCl_3$: $c = 0{,}20$–$0{,}40$ Mole/l et $l = 0{,}1$ mm.

— Spectrographe Raman type CH 1 « Coderg » à source laser HeNe (raie excitatrice à 6 328 Å) de puissance 150 mW.

dérivés (I), (III) et (VI) (tableau) : nous attribuons la suite à 569 cm^{-1} à $\nu_s(GeC_3)$; le doublet 614-605 cm^{-1} pourrait être affecté à ν_a et $\nu'_s(GeC_3)$, provenant de la levée de dégénérescence en l'absence de symétrie ternaire.

On relève, sur les spectres des dérivés (IX) à (XII), les deux absorptions 652 ± 3 et 565 ± 5 cm^{-1}, elles sont également présentes sur les spectres des dérivés R_4Ge, R_3GeCl et $(R_3Ge)_2O$ pour $R = n$-C_4H_9. Le spectre Raman des dérivés (II), (IX) et (X) montrant les raies polarisées 565 et 629 ± 2 cm^{-1}, nous attribuons la première à $\nu_s(GeC_3)$ en accord avec d'autres auteurs [(6), (7), (8), (9)] et la seconde à $\nu'_s(GeC_3)$. Nous faisons correspondre à $\nu_a(GeC_3)$ l'absorption à 652 cm^{-1}.

2. VIBRATIONS DE VALENCE ν_a(GeOGe) ET ν_s(GeOGe). — La position des vibrations caractéristiques de GeOGe n'a fait l'objet que d'études sommaires. Seule la fréquence de la vibration de valence ν_a(GeOGe) a été localisée à 855 cm^{-1} pour l'hexaéthyl- [(10), (11)] et l'hexaphénylgermanoxane (12) et entre 755 et 870 cm^{-1} pour l'hexaméthylgermanoxane (12).

Pour $(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$, en solution dans le CS_2, nous attribuons à la vibration ν_a(GeOGe) la bande la plus forte pointée à 794 cm^{-1}. L'emploi d'un solvant donneur de protons (chloroforme) entraîne un abaissement de fréquence de 11 cm^{-1} et justifie notre attribution. Nous affectons à ν_s(GeOGe) la faible bande infrarouge à 467 cm^{-1} : il lui correspond une raie Raman polarisée.

Pour $(n\text{-}C_4O_9)_3GeOGe(n\text{-}C_4H_9)_3$, on observe une très large bande avec deux maximums à 855 et 841 cm^{-1}. L'absorption à 855 cm^{-1} ne se déplacé pas pour une solution dans le chloroforme, tandis que celle à 841 cm^{-1} s'abaisse de 5 cm^{-1}. Nous pensons que cette dernière correspond à ν_a(GeOGe). Le spectre Raman du liquide pur qui ne présente qu'une raie polarisée à 850 cm^{-1} nous a permis d'éliminer cette fréquence pour la vibration cherchée et de retenir pour ν_a(GeOGe) l'absorption à 841 cm^{-1}. Par ailleurs, à la vibration ν_s(GeOGe), nous faisons correspondre la raie Raman forte et polarisée à 400 cm^{-1}.

On remarque que le couplage des deux vibrations GeO est différent dans les deux germanoxanes étudiés.

3. Vibrations de valence ν_a(GeOC) et ν_s(GeOC). — La position des vibrations de valence ν_a(GeOC) et ν_s(GeOC), résultant du couplage des vibrateurs GeO et CO n'a jamais été déterminée à notre connaissance. La moyenne des fréquences de vibration ν(COC) d'un éther et de celle des vibrations ν(GeOGe) permet de situer comme on l'a vu précédemment [(1), (4)], les domaines de fréquences de ν_a et ν_s(GeOC).

Les spectres des composés (III) à (XII) présentent tous une très forte absorption entre 1075 et 970 cm^{-1} que nous attribuons aux vibrations ν_a(GeOC) (tableau). En effet, ces bandes intenses n'apparaissent pas sur les spectres de $(CH_3)_4Ge$, $(n\text{-}C_4H_9)_4Ge$, $(CH_3)_3GeCl$, $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCl$, ni sur ceux des germanoxanes (I) et (II). D'autre part, elles sont déplacées vers les basses fréquences quand on utilise un solvant donneur de protons ce qui justifie l'attribution proposée.

La position de la vibration ν_s(GeOC) n'est pas facile à déterminer avec précision car dans la région 400-600 cm^{-1} où elle est attendue, se trouvent les absorptions correspondant à $\nu(GeC)_3$.

Pour les alcoxytriméthylgermaniums [(III) à (VIII)], on relève une bande infrarouge de fréquence relativement constante à 652 ± 1 cm^{-1} à laquelle correspond une raie polarisée à 656 cm^{-1} sur le spectre Raman du dérivé (VI). Nous proposons d'attribuer cette suite 652 cm^{-1} à ν_s(GeOC) car elle est absente des spectres d'absorption de $(CH_3)_4Ge$, $(CH_3)_3GeCl$ et $[(CH_3)_3Ge]_2O$.

Pour les alcoxytributylgermaniums [(IX) à (XII)], la suite de bandes vers 650 cm^{-1} a déjà été retenue pour $\nu_a(GeC_3)$ car on l'observe aussi sur les spectres de $(n\text{-}C_4H_9)_4Ge$, $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCl$ et $[(n\text{-}C_4H_9)_3Ge]_2O$.

A la vibration ν_s(GeOC) pourrait être affectée, soit une bande voisine de 585 cm^{-1} à laquelle correspond une raie Raman forte et polarisée dans

le cas (IX), soit la même suite de bandes que celle déjà attribuée à $\nu_a(GeC_3)$. L'étude comparative des composés isologues du Silicium, du Germanium et de l'Étain permet de choisir la vibration de plus basse fréquence (585 cm^{-1}) : seule cette valeur est en effet compatible avec une décroissance du Silicium au Germanium du couplage (MO-CO) dans le même sens que celle déjà déterminée pour le couplage ν_a(MOC)-(CO) ([13]).

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) A. Marchand, J. Valade et coll., *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 1142.

(2) A. Marchand, J. Valade et coll., *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 343.

(3) A. Marchand, J. Valade et coll., *J. Organomet. Chem.*, 12 (5), 1968, p. 305.

(4) J. Mendelsohn, A. Marchand et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 6, 1966, p. 25.

(5) Le Professeur J. Lascombe a bien voulu effectuer, dans son laboratoire, l'enregistrement des spectres Raman sur un appareil à laser.

(6) S. V. Markova, *Optics and Spectroscopy*, 16, 1964, p. 422.

(7) M. P. Brown, E. Cartmell et G. W. A. Fowles, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 506.

(8) R. J. Cross et F. Glockling, *J. Organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 146.

(9) W. Steingross et W. Zeil, *J. Organometal. Chem.*, 6, 1966, p. 109.

(10) N. N. Vyshinskii, Yu. A. Aleksandrov et N. K. Rudnevskii, *Izv. Akad. Nauk, S. S. S. R.*, Ser. Fiz., 26, 1962, p. 1285.

(11) N. A. Chumaevskii, *Optics and Spectroscopy*, 13, 1962, p. 37.

(12) M. P. Brown, R. Okawara et E. G. Rochow, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 595.

(13) A. Marchand, J. Mendelsohn, M. Lebedeff et J. Valade, 2e *Symposium international sur la Chimie des Composés organiques du Silicium*, Bordeaux, 1968, volume des Résumés, p. 125.

(Laboratoire de Chimie organique,
Laboratoire des Composés organiques du Silicium
et de l'Étain, associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Deux nouveaux composés sulfo et sélénio-arseniés de l'indium :* $In(AsS_2)_2$ *et* $In(AsSe_2)_2$. Note (*) de M. **Jacques Kamsu Kom**, présentée par M. Georges Chaudron.

$In(AsS_2)_2$ et $In(AsSe_2)_2$ sont les seules combinaisons qui se forment par réaction à haute température et sous vide, entre l'arsenic, l'indium et le soufre ou le sélénium. Ils sont les homologues des composés sulfo et sélénio-phosphorés $In(PS_2)_2$ et $In(PSe_2)_2$ que nous avons déjà décrits (1).

$In(AsSe_2)_2$ est hexagonal : $a = 3{,}81$ Å, $c = 9{,}08$ Å; $c/a = 2{,}383$.

$In(ASSe_2)_2$ s'interprète dans le réseau quadratique : $a = 4{,}73$ Å, $c = 11{,}82$ Å, $c/a = 2{,}499$.

Parmi les composés résultant de la réaction des azotides sur les autres éléments du tableau de la classification périodique, les plus grandes similitudes s'observent souvent entre les dérivés du phosphore et ceux de l'arsenic.

Les sulfoarsénites et les sulfoarséniates ont été très étudiés et de plus se rencontrent sous forme de minéraux naturels. Parmi les travaux consacrés à ce sujet, nous citerons ceux de Berzélius (2) et de Wunschendorff (3). Tous les sulfosels décrits sont ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux, ou de quelques métaux lourds comme le plomb. Les combinaisons avec les éléments terreux n'ont jamais été envisagées; il en est de même pour les dérivés du sélénium.

Ayant isolé dans nos travaux antérieurs les dérivés sulfo et sélénio-phosphorés de l'indium (1), nous nous sommes demandé si avec l'arsenic il existait des composés homologues.

La synthèse se fait à partir des trois éléments : arsenic, indium et soufre ou sélénium. Les réactions ont lieu dans des ampoules de quartz scellées sous vide. Tous les mélanges faits en vue d'obtenir, soit le thioarséniate d'indium AsS_4In, soit le thioarsénite d'indium AsS_3In, quelles que soient les températures et la durée de chauffe, ne donnent qu'un mélange de sulfure d'indium trivalent et de sulfure d'arsenic vitreux. Les essais avec le sélénium nous ont conduit au résultat analogue.

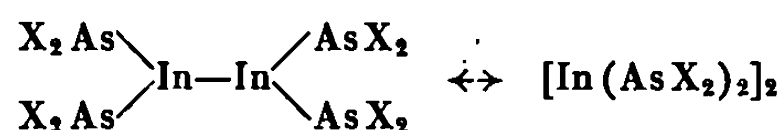
Comme pour les combinaisons phosphorées, c'est quand le mélange contient deux atomes d'arsenic pour un d'indium et en présence de quatre atomes au moins de soufre ou de sélénium que nous avons abouti à des corps homogènes. Les préparations sont faites avec un léger excès de soufre ou de sélénium qui s'élimine par distillation. Les ampoules scellées sous vide sont chauffées pendant un jour à 400°C, un jour entre 700 et 800°C, un jour à 1000°C. Dès cette dernière température, les chances d'explosion sont très grandes, alors que la combinaison totale n'a lieu qu'entre 1150 et 1200°C. Par montée très lente, il faut environ 24 h pour passer de 1000 à 1180°C, température où nous maintenons la chauffe

pendant un jour. Une seconde cuisson à 600°C pendant deux jours améliore la cristallisation. Avec le soufre nous obtenons une substance en lamelles acajou, brillantes, donnant une poudre rouge brique après pulvérisation. Le dérivé sélénié est noir, à cristaux onctueux comme ceux de son homologue soufré.

L'analyse chimique nous permet de leur attribuer les formules $In(AsS_2)_2$ et $In(AsSe_2)_2$.

Ce sont, par conséquent, les homologues des dérivés sulfo et séléniophosphorés de l'indium $In(PS_3)_2$ et $In(PSe_2)_2$ (1).

Ces composés sont thermiquement assez stables. Leur thermolyse sous vide ne commence qu'à 300°C et s'achève à 750°C pour la substance soufrée, à 800°C pour la séléniée. Le distillat est un sulfure ou un séléniure vitreux d'arsenic. Le résidu est constitué par du sulfure ou du séléniure d'indium trivalent. Ils manifestent aussi une grande inertie chimique. L'eau et les alcalis n'ont aucune action immédiate sur eux. Les acides chlorhydriques et nitriques concentrés dissolvent entièrement le composé sélénié. Le dérivé soufré n'est attaqué que partiellement et à chaud. On obtient une éponge jaune flottante sur la solution. L'analyse chimique nous a prouvé que ce résidu est du pentasulfure d'arsenic As_2S_5. Le pentasulfure d'arsenic apparaît aussi lors de la décomposition des sulfoarséniates par les acides [(4), (5)]. Le composé soufré n'est entièrement mis en solution que par le brome pur ou l'eau de brome. Ces composés arséniés ayant des formules brutes et des propriétés physicochimiques très semblables à leurs homologues phosphorés, nous proposons aux premiers le même genre de formule développée que nous avons envisagée pour les seconds. Le groupement di-indium qui apparaît dans cette formule existe également dans les halogénures complexes de ce métal.



(X désigne un atome de soufre ou de sélénium).

Les études cristallographiques ont été faites sur un monocristal dans une chambre de cristal tournant. $[In(AsS_2)_2]_2$ s'interprète dans un réseau hexagonal ayant pour paramètre : $a = 3{,}81$ Å, $c = 9{,}08$ Å; le rapport $c/a = 2{,}383$; la concordance entre les densités théorique et expérimentale montre que nous avons un tiers de formule par maille. $[In(AsS_2)_2]_2$ est

TABLEAU I.

Formule.	Réseau cristallin.	Paramètre (Å). *a.*	*c.*	$\frac{c}{a}$	D_{exp}	D_{calc}	Nombre de formules par maille.
$[In(AsS_2)_2]_2$	Hexagonale	3,81	9,08	2,383	3,87	3,81	1/3
$[In(AsSe_2)_2]_2$	Quadratique	4,73	11,82	2,49	4,87	4,84	2/3

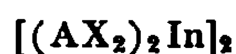
quadratique : $a = 4,73$ Å, $c = 11,82$ Å; $c/a = 2,49$, avec deux tiers de formule par maille.

Nous donnons ci-dessous la lecture des diagrammes de Debye et Scherrer ainsi que les indices correspondant à toutes les raies. Ces spectres ont été faits avec le rayonnement K_α du cuivre, $\lambda = 1,5417$ Å.

TABLEAU II.

	$[(AsS_2)_2 In]_3$.				$[(AsSe_2)_2 In]_3$.		
I.	$\sin^2\theta_{exp}$.	$\sin^2\theta_{calc}$.	Indices.	I.	$\sin^2\theta_{exp}$.	$\sin^2\theta_{calc}$.	Indices.
F......	0,0284	0,0288	0 0 2	F......	0,0265	0,0265	1 0 0
F......	0,0541	0,0545	1 0 0	ff......	0,0530	0,0530	1 1 0
F......	0,0613	0,0616	1 0 1	FF.....	0,0703	0,0700	1 1 2
mF.....	0,0831	0,0833	1 0 2	f.......	0,0915	0,0912	1 1 3
F......	0,1193	0,1193	1 0 3	mf.....	0,1235	0,1230	2 0 2
F......	0,1632	0,1635	1 1 0	f.......	0,1440	0,1442	2 0 3
F......	0,1707	0,1706	1 1 1	FF.....	0,1535	0,1530	0 0 6
m......	0,1927	0,1923	1 1 2	ff......	0,1596	0,1592	1 1 5
f.......	0,2172	0,2180	2 0 0	m......	0,2286	0,2290	2 2 2
mF.....	0,2348	0,2345	1 0 5	m......	0,2390	0,2385	3 0 0
mF.....	0,2465	0,2468	2 0 2	m......	0,2816	0,2820	3 1 2
mF.....	0,2597	0,2592	0 0 6	m......	0,3245	0,3250	1 1 8
ff......	0,2835	0,2828	2 0 3	m......	0,3823	0,3827	3 2 3
mF.....	0,3138	0,3137	1 0 6	m......	0,3970	0,3972	1 1 9
mF.....	0,3331	0,3332	2 0 4				
mF.....	0,3432	0,3435	1 1 5				
f.......	0,3814	0,3815	2 1 0				
m......	0,4077	0,4073	1 0 7				
m......	0,4227	0,4227	1 1 6				

Ainsi le phosphore et l'arsenic donnent avec l'indium, le soufre ou le sélénium, des composés homologues de formule générale :



$$[(AX_2)_2 In]_3$$

A, phosphore ou arsenic; X, soufre ou sélénium.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) J. Kamsu Kom, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1227.

(2) Berzélius, *Ann. Cim. Phys.*, [2], 38, 1826, p. 265.

(3) Wunschendorff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 45, 1929, p. 889.

(4) Fuchs, *Z. anal. Chim.*, (1), 189, 1862.

(5) L. Nilson, *J. Prakt Chem.*, [2], 14, 1876, p. 145.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Abidjan, R. C. I.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Description d'une surstructure* Zr_3O_{1-x}. Note (*) de MM. **Alain Dubertret** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une surstructure Zr_3O_{1-x} a été observée par diffraction X et décrite. L'examen des positions géométriques des atomes dans la maille met en évidence une certaine polarisation de la liaison zirconium-oxygène dans cette surstructure.

Le zirconium α possède une structure hexagonale compacte (groupe spatial $P\,6_3/mmc$). L'oxygène, en se distribuant parmi les sites interstitiels octaédriques de cette structure, donne naissance à la solution solide zirconium α-oxygène. On peut penser que les atomes d'oxygène vont se distribuer d'une manière ordonnée entre les divers sites possibles. Selon le nombre, et les positions des sites occupés, on est conduit à envisager l'existence d'une très grande variété de surstructures zirconium-oxygène.

En effet, diverses surstructures zirconium-oxygène ont été proposées [(1) à (4)]. Cependant, seule une surstructure Zr_3O_{1+x} a été décrite (1). Le but de cette Note est la description d'une surstructure Zr_3O_{1-x} que nous avions observée par diffraction X [(3), (4)].

La surstructure Zr_3O_{1+x} apparaît pour des concentrations d'alliages supérieures à 25 atomes % d'oxygène, et serait donc favorisée par une occupation par l'oxygène de plus de 1/3 des sites interstitiels octaédriques de la structure métallique. Inversement, la surstructure Zr_3O_{1-x} qui apparaît pour une concentration d'alliage de 22,5 atomes % d'oxygène serait stabilisée par une occupation de moins de 1/3 de ces sites par l'oxygène.

Un alliage zirconium-oxygène à 22,5 atomes % d'oxygène a été élaboré, puis recuit sept semaines à 400°C. Le diagramme de poudre de cet alliage, obtenu selon la méthode de Seeman-Bohlin, met en évidence l'existence de raies de surstructure.

La maille élémentaire de cette surstructure est une maille multiple de la maille de base du zirconium α. Ses dimensions ont été calculées à partir des paramètres de la solution solide zirconium-oxygène à 25 atomes % d'oxygène (1) :

$$a = \sqrt{3} \times 3{,}2503 = 5{,}56295\ \text{Å},$$
$$c = 3 \times 5{,}1975 = 15{,}5925\ \text{Å}.$$

Le groupe d'espace le plus symétrique compatible avec les extinctions sélectives observées $(-h + k + l = 3n)$ et avec l'empilement des atomes de zirconium, est $R\,\bar{3}c$.

L'empilement des atomes métalliques est déterminé par une séquence hexagonale compacte, ce qui conduit à placer le zirconium en position (e) avec en première approximation $x = 1/3$. L'oxygène doit alors occuper la

position (*b*) qui correspond à des interstices octaédriques de l'empilement métallique.

Pour rendre compte des intensités observées, il faut supposer un déplacement du zirconium par rapport à la position qu'il occupait dans l'état métallique pur, et attribuer au paramètre x de la position (*e*), une valeur supérieure à 1/3. L'affinage de la structure a été effectué pour une valeur $x = 0{,}34$ et on constate que les intensités calculées sont en bon accord avec celles observées.

TABLEAU.

Raies de diffraction de la structure Zr_3O_{1-x}.

hk.l (Zr).	*hk.l* (Zr_3O_{1-x}).	$\sin^2\theta$ calculé.	I calculée.	I observée.
–	10.2	0,034 72	4,13	F
–	10.4	0,064 00	0,36	ff
10.0	11.0	0,074 88	18,23	FF
00.2	00.6	0,087 85	22,50	FF
10.1	11.3	0,096 84	100,00	FFF
–	20.2	0,109 60	0,01	–
–	20.4	0,138 88	0,86	m
10.2	11.6	0,162 73	18,49	FF
–	21.1	0,177 16	0,40	f
–	10.8	0,181 12	0,04	–
–	21.2	0,184 48	0,16	ff
–	21.4	0,213 76	0,28	ff
11.0	30.0	0,224 63	19,08	FF
–	21.5	0,235 72	0,24	ff
–	20.8	0,256 00	0,27	ff
–	10.10	0,268 96	0,13	–
10.3	11.9	0,272 53	18,79	FF
–	21.7	0,294 28	0,08	fff
20.0	22.0	0,299 51	2,15	F
11.2	30.6	0,312 48	18,14	FF
20.1	22.3	0,321 47	14,09	FF
–	31.1	0,326 91	0,17	fff
–	21.8	0,330 88	0,11	–
–	31.2	0,334 23	0,39	f
–	20.10	0,343 84	0,00	–
00.4	00.12	0,351 40	2,92	F

En conclusion, cette surstructure se décrit comme suit :

Groupe spatial $R\bar{3}c$ (n° 167);

Maille : $a = 5{,}6295$ Å, $c = 15{,}5925$ Å;

Maille contenant $6\,Zr_3O$;

6 O en 6 (*b*);

18 Zr en 18 (*e*) avec $x = 0{,}34$ ($x > 1/3$).

L'examen des position géométriques des atomes dans la maille montre que chaque atome de zirconium possède comme plus proches voisins deux atomes d'oxygène. Or, contrairement aux considérations d'encom-

brement stérique qui voudraient que l'atome de zirconium s'écarte des deux atomes d'oxygène voisins, on voit que cette valeur de x supérieure à 1/3 suppose que le zirconium se rapproche de ces atomes d'oxygène. Cela semble démontrer une certaine polarisation des atomes d'oxygène et de zirconium. La liaison zirconium-oxygène dans cette structure, serait donc partiellement ionique.

On peut chercher à comparer les deux surstructures Zr_3O décrites. Dans la surstructure Zr_3O_{1+x}, les atomes d'oxygène s'ordonnent en un sous réseau de structure hexagonale compacte, alors que dans la surstructure Zr_3O_{1-x} ce sous réseau possède une structure cubique à faces centrées.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) B. Holmberg et T. Dagerhamn, *Acta Chemica Scandinavia*, 15, 1961, p. 919.
(2) I. Kornilov, V. Glazova et E. Kenina, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 169, n° 2, 1966, p. 343.
(3) A. Dubertret et P. Lehr, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1147.
(4) A. Dubertret, J. Debuigne et P. Lehr, *Mém. scient. Rev. Mét.*, n° 10, 1967, p. 895.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés* $CuLS_2$ *et* $CuLSe_2$ *formés par les lanthanides légers.* Note (*) de Mme **Maud Julien-Pouzol**, Mlle **Micheline Guittard** et M. **Claude Adolphe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Description de composés $CuLS_2$ (L = lanthane au terbium) et $CuLSe_2$ (L = lanthane au gadolinium). Tous ces composés sont monocliniques de groupe spatial P *b* ou P 2/*b*. Tous les cristaux isolés sont maclés et deux types de macles ont été identifiées. On donne les paramètres des 13 composés de ce type.

Dans leur étude des combinaisons formées entre les sulfures des terres rares légères L_2S_3 et le sulfure de cuivre Cu_2S, Ballestracci et Bertaut [1] ont signalé l'existence de diverses phases intermédiaires qui n'ont été définies ni chimiquement ni cristallographiquement. Plus récemment, dans une étude analogue faite sur les séléniures [2] nous avons indiqué que des composés $CuLSe_2$ existent du lanthane au gadolinium. Dans la présente Note nous montrons que ces sulfures et ces séléniures correspondent à la même formule générale $CuLX_2$ et possèdent le même type cristallin.

Plusieurs méthodes de préparation sont possibles :

a. Chauffage en ampoule scellée du mélange $Cu_2X + L_2X_3$ entre 800 et 1000°C pendant 2 à 3 jours.

b. Chauffage en atmosphère d'hydrogène sulfuré ou sélénié du même mélange, et aux mêmes températures. On opère dans des fours à parois refroidies, de façon à éviter la présence de vapeurs de sulfure ou de séléniure de silicium qui se formeraient au contact des parois chaudes de silice. En effet l'action de ces derniers sur nos composés conduisent à la formation de produits de formule L_3CuSiX_7 [3].

Les cristaux étudiés ont été obtenus par fusion à 1100°C d'échantillons placés dans de petits creusets de graphite, eux-mêmes introduits dans des ampoules de silice scellées sous vide. On laisse refroidir lentement. Des cristaux de plusieurs composés ont été étudiés : $CuLaSe_2$, $CuNdSe_2$,

Tableau I.

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.	Tb.
$CuLS_2$:							
a (Å).....	6,50	6,47	6,42	6,43	6,39	6,36	6,34
b (Å).....	6,91	6,88	6,86	6,83	6,79	6,76	6,74
c (Å).....	7,30	7,25	7,21	7,17	7,10	7,05	7,02
γ........	98°53	98°60	98°43	98°88	98°17	98°67	98°67
$CuLSe_2$:							
a (Å).....	6,73	6,70	6,68	6,67	6,59	6,62	
b (Å).....	7,18	7,17	7,12	7,11	7,06	7,04	
c (Å).....	7,53	7,49	7,45	7,44	7,37	7,35	
γ........	97°68	97°25	97°17	97°25	97°33	97°33	

$CuSmS_2$. Tous ces cristaux sont maclés. L'étude des diagrammes de Weissemberg a montré que le réseau est monoclinique. Avec les paramètres donnés dans le tableau I, on place dans chaque maille quatre masses formulaires $CuLX_2$.

Les réflexions *hkl* et 00*l* sont observées pour toutes les valeurs de *hkl*, tandis que les réflexions *hko* n'existent qu'avec $k = 2n$. Ces conditions conduisent aux deux groupes spatiaux P *b* ou P 2/*b*.

L'étude de la structure de ce composé est en cours.

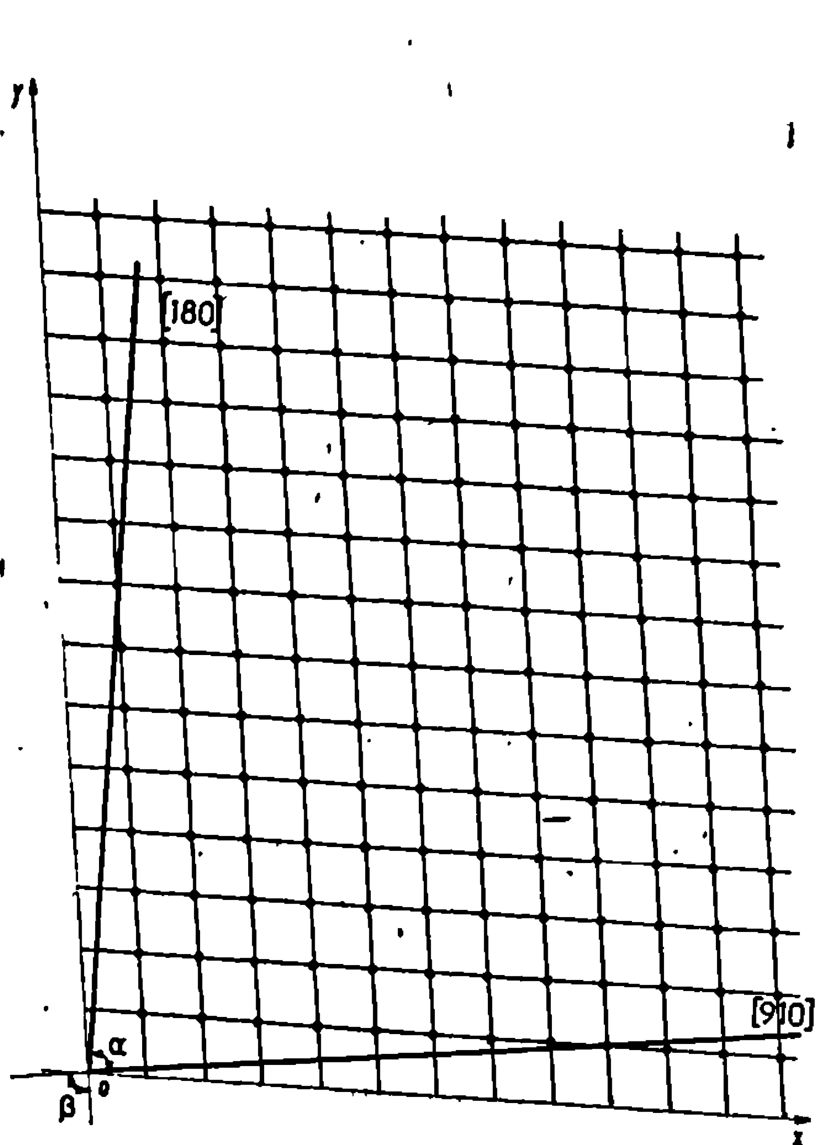


Fig. 1.

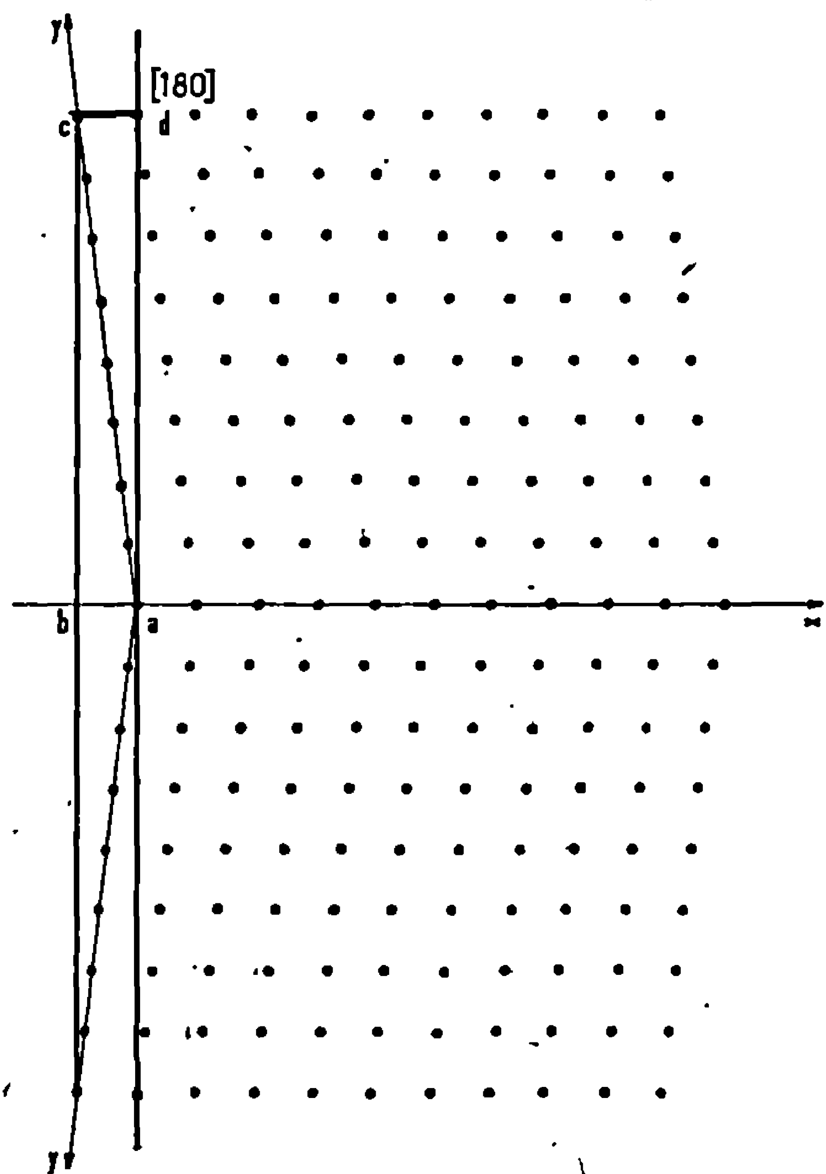


Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe du réseau direct par le plan 001 perpendiculaire à l'axe binaire.

Fig. 2. — Représentation de la première macle (plan de macle 010, rangée quasi perpendiculaire [180]).

Les paramètres ont été déterminés sur les clichés Debye et Scherrer; ils sont donnés à 0,02 Å près. L'angle est à peu près constant dans chaque famille de composés : $98^o55 \pm 0{,}20$ pour les sulfures, et $97^o30 \pm 0{,}20$ pour les séléniures.

Le premier cristal de $CuNdSe_2$ que nous avons étudié présentait des réflexions plus nombreuses que le réseau précédemment décrit le laissait prévoir. Un second cristal a montré, lui aussi, des réflexions supplémentaires mais différentes de celles du premier cristal. La plupart des cristaux que nous avons ensuite isolés montrèrent l'un ou l'autre de ces effets.

Ces particularités proviennent de deux macles *par pseudomériédrie réticulaire* : dans le réseau direct les valeurs de *a*, *b*, γ sont telles que d'une

part la rangée [180] est quasi perpendiculaire au plan 010 (xOz) et d'autre part la rangée [910] est quasi perpendiculaire au plan 100 (yOz).

La figure 1 montre la coupe du réseau direct par le plan 001 perpendiculaire à l'axe binaire. La rangée [180] fait avec la trace du plan 010 ici représentée par l'axe Ox un angle $\alpha = 89^o65$.

Le plan 010 et la rangée 180 sont donc des éléments de pseudo-symétrie d'un réseau quasi orthorhombique multiple du réseau monoclinique dont la maille multiple *abcd* contient 8 nœuds du réseau simple. Ceci définit donc une macle dont le plan de macle est 010 et la rangée quasi perpendiculaire [180]. Elle est représentée sur la figure 2. L'indice de cette macle est 4, son obliquité vaut 0^o35.

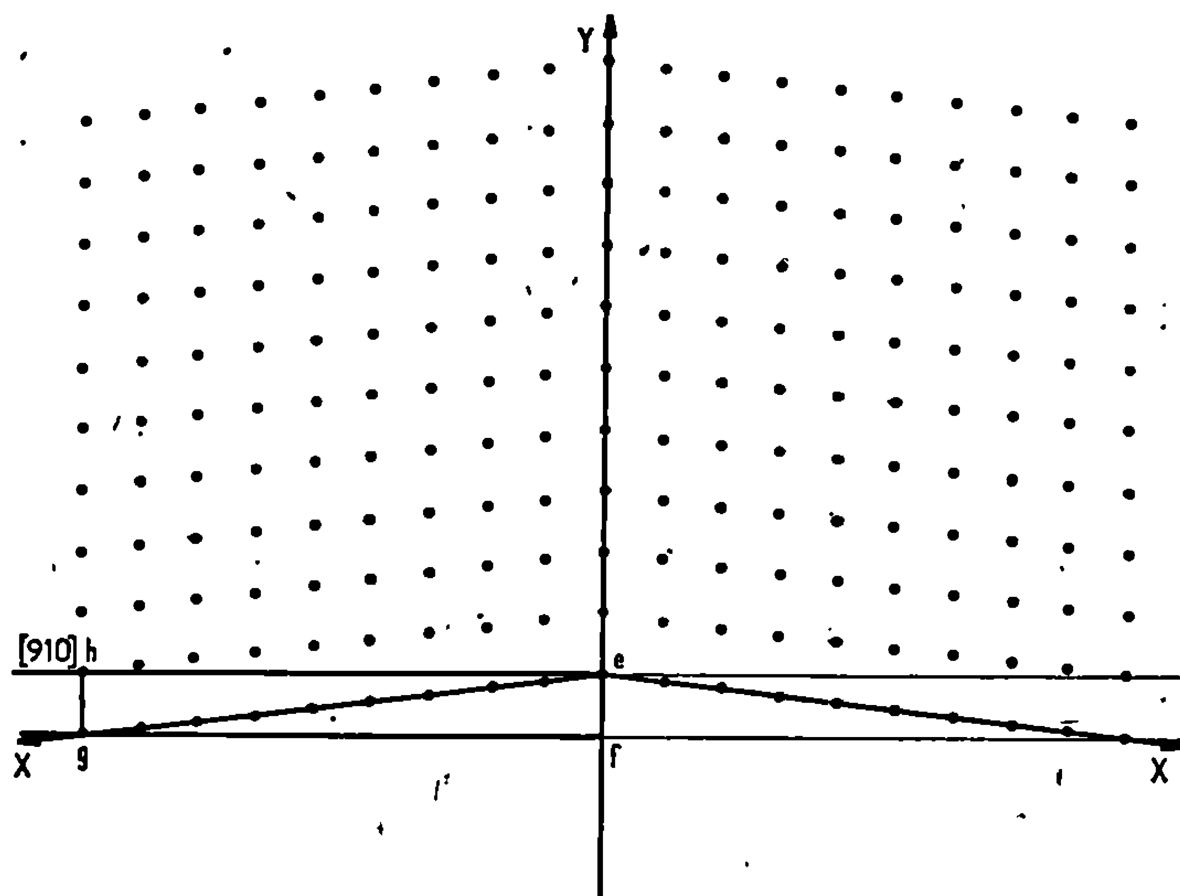


Fig. 3. — Représentation de la deuxième macle (plan de macle 100, rangée quasi perpendiculaire [910]).

On voit d'autre part sur la figure 1 que la rangée [910] coupe la trace du plan 100, ici représenté par l'axe Oy, sous l'angle $\beta = 89^o77$. Le plan 100 et la rangée [910] sont les éléments de pseudo-symétrie d'un réseau quasi orthorhombique dont la maille multiple *efgh* contient 9 nœuds du réseau simple. Ainsi est définie la seconde macle représentée sur la figure 3. Le plan de macle est 100, la rangée quasi perpendiculaire [910], son indice est 4,5 et son obliquité 0^o23.

Les composés $CuLX_2$ sont stables à l'air. $CuCeSe_2$ et $CuNdSe_2$ ont été étudiés par analyse thermique différentielle. Ils présentent une décomposition péritectique aux températures respectives de 1112 et 1100°C. La décomposition est mise en évidence lorsqu'on chauffe les produits 100°C au-dessus de leur température péritectique, par la formation de très nombreux monocristaux de séléniures de terre rare L_2Se_3. Par contre un recuit à basse température les reconstitue, puisque les diagrammes de rayons X

restent les mêmes avant et après A. T. D. Ces produits sont également dissociés par action de fondants tels que l'iodure de la même terre rare vers 800°C.

L'étude des propriétés électriques est en cours.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) R. BALLESTRACCI et F. BERTAUT, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 88, 1965, p. 575.

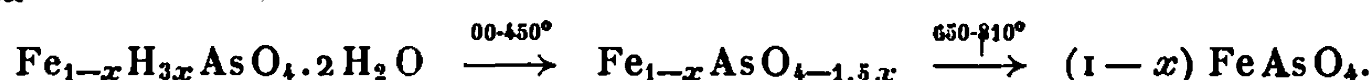
(2) M. JULIEN-POUZOL, M. GUITTARD et J. FLAHAUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 533.

(3) M. GUITTARD, M. JULIEN-POUZOL, P. LARUELLE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 767.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Équipe associée au C. N. R. S., Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et évolution thermique de scorodite stœchiométrique*, $FeAsO_4 . 2 H_2O$, *et non stœchiométrique*, $Fe_{1-x}H_{3x}AsO_4 . 2 H_2O$. Note (*) de MM. **Ferdinand d'Yvoire** et **Michel Ronis**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation de scorodite de composition $Fe_{1-x}H_{3x}AsO_4 . 2 H_2O$ avec $0 \leq x \leq 0,07$. Les variations de x s'accompagnent de légères modifications des paramètres cristallographiques. L'évolution thermique en courant d'air sec a lieu selon le schéma



$$Fe_{1-x}H_{3x}AsO_4 . 2 H_2O \xrightarrow{00\text{-}450^\circ} Fe_{1-x}AsO_{4-1,5x} \xrightarrow{650\text{-}810^\circ} (1-x) FeAsO_4.$$

$FeAsO_4$ se décompose au-delà de 900°C. En présence de vapeur d'eau, sa décomposition est accélérée et conduit successivement à $Fe_4As_2O_{11}$ (angelellite), Fe_3AsO_7 et Fe_2O_3.

L'arséniate de fer $FeAsO_4 . 2 H_2O$ occupe un large domaine de précipitation dans le diagramme de phases Fe_2O_3-As_2O_5-H_2O à 60°C [1]. Les échantillons obtenus à cette température donnent le spectre X de poudre caractéristique de la scorodite, minéral orthorhombique dont la structure est connue [[2], [3]].

Des essais de précipitation de scorodite dans des conditions variées nous ont amenés à mettre en évidence des écarts de composition par rapport à la stœchiométrie : les rapports molaires $R = Fe^{III}/As^{V}$ des différentes préparations sont compris entre 0,93 et 1. Les variations de R sont accompagnées de modifications faibles, mais significatives, des paramètres cristallographiques.

TABLEAU I.

R	1,00	$0,94_7$	$0,92_7$
a(Å)	$10,33_1$	$10,32_6$	$10,32_2$
b(Å)	$10,04_6$	$10,07_0$	$10,08_2$
c(Å)	$8,96_0$	$8,96_0$	$8,96_0$
V(Å³)	929,9	931,6	932,4

Dans l'état actuel des recherches, il n'apparaît pas de relation simple entre les conditions d'obtention des précipités et leur composition. Nous décrirons toutefois, à titre d'exemple, trois modes de préparation conduisant à différentes valeurs de R avec une reproductibilité satisfaisante :

a. On ajoute 0,05 mole de $Fe(NO_3)_3$ et 0,1 mole de H_3AsO_4 à 1 l d'eau et porte trois mois à l'ébullition. Le précipité recueilli est caractérisé par un rapport R égal à 1,00.

b. On chauffe à 110°C en tube scellé une solution contenant 0,3 mole de $Fe(NO_3)_3$ et 2 moles de H_3AsO_4 par litre. Les premiers cristaux apparaissent après 2 à 3 h. Leur analyse donne $R \doteq 0,93$.

c. Si l'on poursuit pendant 48 h le chauffage de la solution précédente en tube scellé, on recueille un précipité pour lequel $R = 0,96$.

Alors que les échantillons de scorodite obtenus à 60°C ([1]) ont des diagrammes de rayons X à raies relativement larges, ceux préparés suivant les modes opératoires décrits ci-dessus ont des diagrammes à raies fines permettant des mesures précises des paramètres cristallographiques. Le tableau I donne les paramètres de trois préparations présentant des valeurs de R différentes.

On voit que la diminution de R s'accompagne d'une augmentation du volume moyen de la maille. Cette augmentation est trop faible pour résulter d'une insertion de groupements AsO_4 (et d'atomes d'hydrogène) dans le réseau. Au contraire, on peut imaginer que les écarts à la stœchiométrie

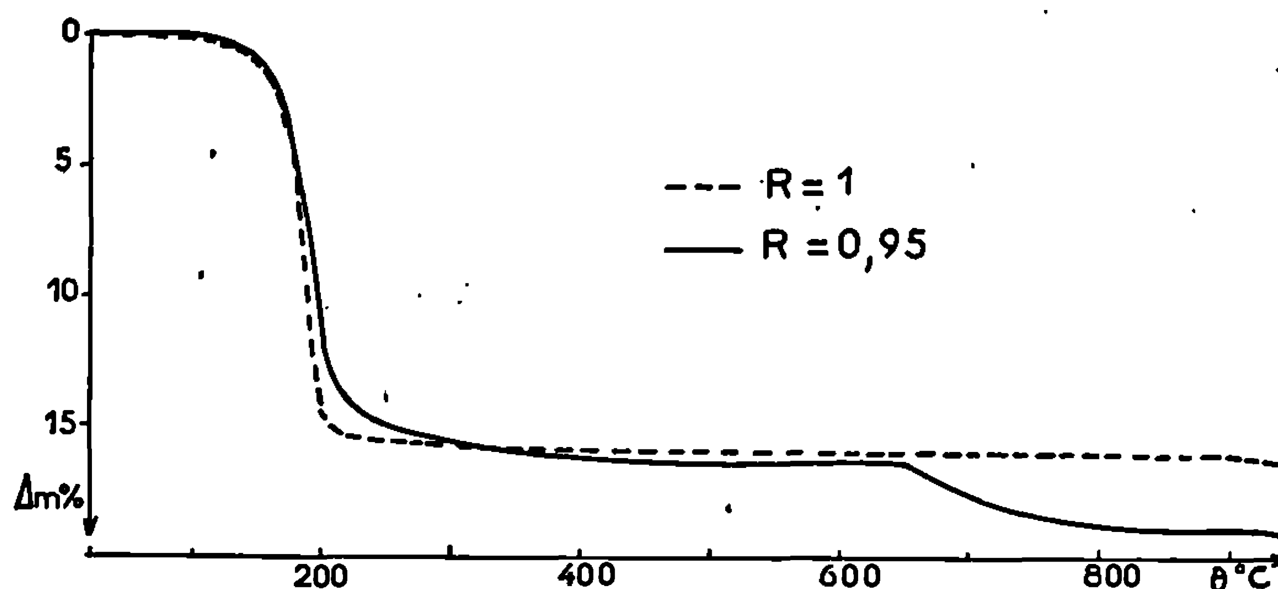


Fig. 1. — Courbes d'A. T. G. de deux préparations de scorodite.

soient dus à la substitution d'atomes de fer par des atomes d'hydrogène à raison de trois H par Fe manquant, selon la formule



$$Fe_{1-x}H_{3x}AsO_4.2H_2O.$$

Le dosage de l'eau éliminée au cours de la thermolyse des divers échantillons conduit à des résultats en bon accord avec cette hypothèse.

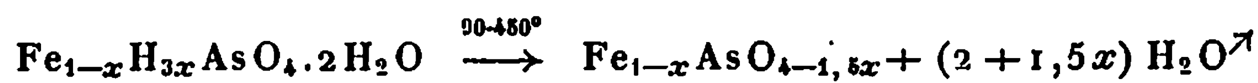
L'analyse thermogravimétrique permet de distinguer facilement les échantillons de scorodite stœchiométriques et non stœchiométriques.

La figure 1 reproduit les courbes d'A. T. G. de deux préparations caractérisées par $R = 1{,}00$ et $R = 0{,}95$ (chauffage à 150°/h en courant d'air sec, le produit de départ étant disposé en couche de 1 mm d'épaisseur).

a. $R = 1$: La déshydratation a lieu principalement entre 150 et 210°C. Elle n'est achevée que vers 400°C. De 400 à 900°C, la composition est $FeAsO_4$.

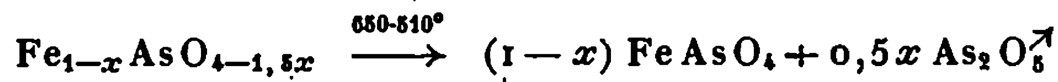
b. $R < 1$: La perte d'eau s'effectue sensiblement dans le même domaine de températures sans qu'on puisse distinguer le départ des deux molécules

d'eau de cristallisation de celui de l'eau formée à partir des hydrogènes supplémentaires :



$$Fe_{1-x}H_{3x}AsO_4.2H_2O \xrightarrow{90\text{-}450^\circ} Fe_{1-x}AsO_{4-1,5x} + (2+1,5x)\,H_2O\nearrow$$

La perte observée entre 650 et 810°C correspond à l'élimination d'anhydride arsénique suivant l'équation



$$Fe_{1-x}AsO_{4-1,5x} \xrightarrow{650\text{-}810^\circ} (1-x)\,FeAsO_4 + 0,5x\,As_2O_5\nearrow$$

Quelle que soit la composition de la scorodite initiale, l'analyse radiocristallographique permet de caractériser à 800-900°C la forme classique de $FeAsO_4$ [(4), (5), (6)].

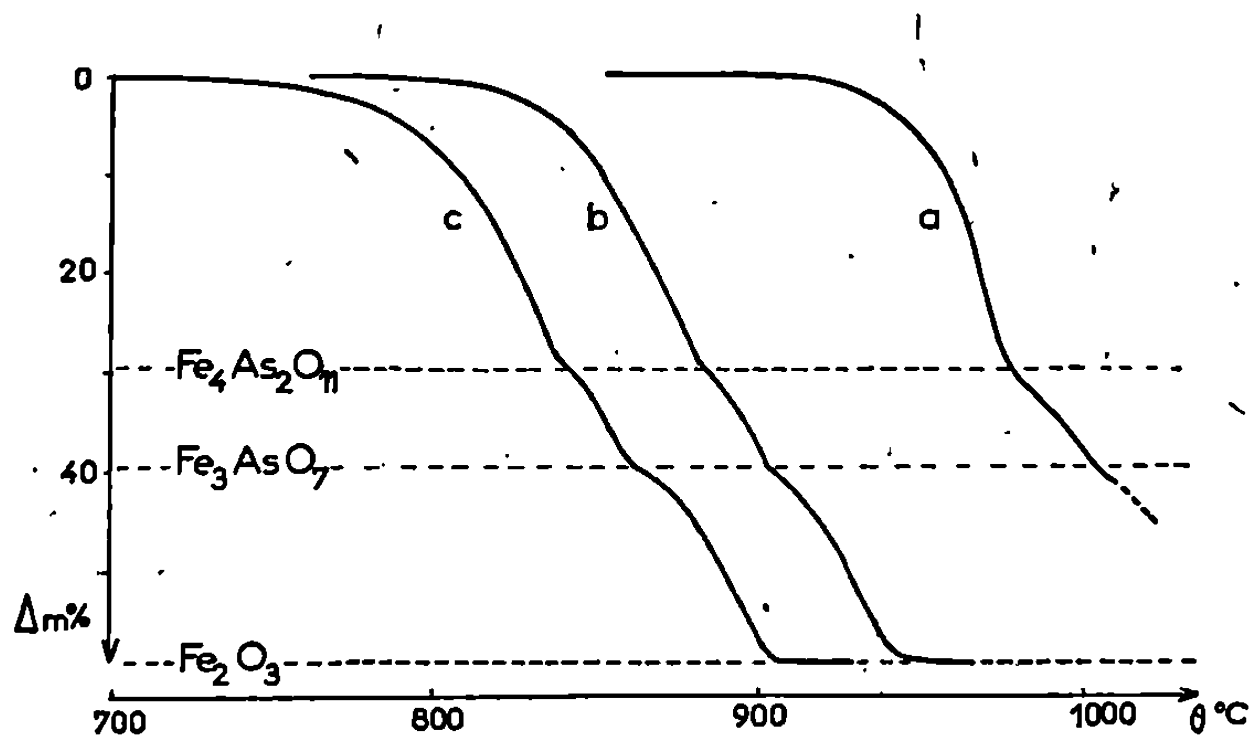


Fig. 2. — Courbes d'A. T. G. de $FeAsO_4$.

(*a*) vitesse de chauffe : 30°/h; courant d'air sec;
(*b*) » » : 30°/h; » » humide;
(*c*) » » : 8°/h; » » »

Au-delà de 900°C, $FeAsO_4$ subit une décomposition conduisant vers 1100°C à Fe_2O_3. Plusieurs phases cristallines intermédiaires sont susceptibles de se former simultanément et l'analyse y décèle parfois la présence d'arsenic trivalent ou de fer divalent. Nous traiterons seulement le cas, relativement simple, où la décomposition a lieu en courant d'air humide : $p_{H_2O} \simeq 0,5$ atm. On constate qu'en présence de vapeur d'eau, la décomposition de $FeAsO_4$ est fortement catalysée et a lieu par élimination de As_2O_5 en trois étapes successives (*fig.* 2) au cours desquelles le fer et l'arsenic présents dans les phases solides conservent les degrés d'oxydation + 3 et + 5.

La première étape correspond à la formation du composé $Fe_4As_2O_{11}$ ($2Fe_2O_3.As_2O_5$) brun orangé, déjà préparé par Berdesinski (7) et connu à l'état naturel sous le nom d'angelellite. La deuxième étape conduit à un composé nouveau, sensiblement de même couleur que le précédent, de

formule Fe_3AsO_7 ($3Fe_2O_3.As_2O_5$). Enfin, la troisième étape aboutit à Fe_2O_3.

On trouvera au tableau II la liste des distances réticulaires du composé Fe_3AsO_7.

TABLEAU II.

d(Å).	i.	d(Å).	i.	d(Å).	i.
5,193	F	3,0773	m	2,3272	ttf
4,883	f	2,8545	F	2,2752	mF
4,405	tf	2,8424	m	2,2101	ttf
4,153	F	2,8158	tF	2,1904	ttf
3,981	f	2,5966	mF	2,1704	tf
3,870	m	2,5842	m	2,1567	tf
3,808	ttf	2,5707	mf	2,1323	mF
3,662	tf	2,5322	mF	2,1089	m
3,4441	m	2,5130	m	2,0949	mf
3,3828	f	2,4534	tf	2,0759	mF
3,3572	F	2,4427	tF	2,0574	m
3,2466	mF	2,4286	m	2,0456	m
3,2335	ttF	2,4053	ttf	1,9999	ttf
3,2037	F	2,3932	mf	1,9914	f
3,1244	f	2,3797	ttf	1,9760	mF

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) M. Ronis, F. d'Yvoire et H. Guérin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2144.
(2) R. Kiriyama et K. Sakurai, *X-rays*, 5, 1949, p. 85-88.
(3) W. Kleber et K.-L. Weiner, *Neaes Jb. Mineral.*, Abh., 90, 1958, p. 253-284.
(4) E. C. Shafer, M. W. Shafer et R. Roy, *Z. Krist.*, 107, 1956, p. 263-275.
(5) V. Frei, A. Blazek et V. Caslavska, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 28, 1963, p. 1374-1383.
(6) J. Korinth et P. Royen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 340, 1965, p. 146-157.
(7) W. Berdesinski, *Neues Jb. Mineral.*, Abh., 94, 1960, p. 1203-1208.

(*Laboratoire de Chimie des gaz et des combustibles,*
Bât. 414, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectrophotométrie ultraviolette de la complexation de quelques cations métalliques dans* KSCN *fondu.* Note (*) de MM. **Jean Hennion**, **Jacques Nicole** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

La complexation par le cyanure de potassium du fer bivalent, du cobalt bivalent et du nickel dans le thiocyanate de potassium fondu est étudiée par spectrophotométrie ultraviolette à la température de 190°C. Les complexes suivants ont été mis en évidence $Fe|Fe(CN)_6|^{2-}$, $|Fe(CN)_6|^{4-}$, $|Co(CN)_6|^{3-}$ et $|Ni(CN)_4|^{2-}$, ce dernier ayant une constante de stabilité de $3,2.10^{-20}$.

L'étude électrochimique de complexes cyanés métalliques dans le thiocyanate de potassium fondu a permis à Metzger [1] et Éluard [2] de mettre en évidence de nombreux composés, il nous a paru intéressant de suivre cette étude par spectrophotométrie ultraviolette. Le thiocyanate de potassium ayant une température de fusion assez basse (173°C) permet de travailler à 190°C et ainsi de supprimer quelques difficultés techniques dues à une température trop élevée.

Les cations étudiés ont été retenus pour leur grande facilité à se dissoudre dans le thiocyanate de potassium fondu dans lequel ils forment des complexes colorés et à donner des complexes avec le cyanure de potassium. Le thiocyanate de potassium étant aisément détruit par oxydation, il a fallu prendre pour le fer et le cobalt les ions de valence inférieure et les introduire dans le solvant sous forme de sulfates.

La formation de ces complexes est suivie par modification des spectres en fonction de l'addition de cyanure de potassium dans le bain et en traçant une courbe de variations continues à concentration totale constante. L'étude est faite entre 270 et 400 mμ.

Pour le fer, le pic initial, très aigu, pour la longueur d'onde 292 mμ, disparaît progressivement et il y a apparition vers 380 mμ d'un maximum très aplati. Il existe deux points isobestiques à 283 et 315 mμ qui disparaissent à partir de cinq équivalents de cyanure (*fig.* 1).

Sur la figure 2 est reportée la variation de la densité optique à 292 mμ en fonction du nombre d'équivalents de cyanure de potassium ajoutés, ce qui traduit l'évolution du spectre.

La courbe obtenue présente deux cassures pour 3 et 6 équiv, ce qui correspond aux complexes $Fe|Fe(CN)_6|^{2-}$ et $|Fe(CN)_6|^{4-}$,

La méthode des variations continues réalisée à 292 mμ avec une concentration totale $|Fe^{2+}|+|CN^-|=1,65.10^{-4}$ ion g/l confirme les résultats ci-dessus.

Malheureusement la présence de deux complexes absorbant dans la même région ne permet pas le calcul des constantes de stabilité de ces complexes.

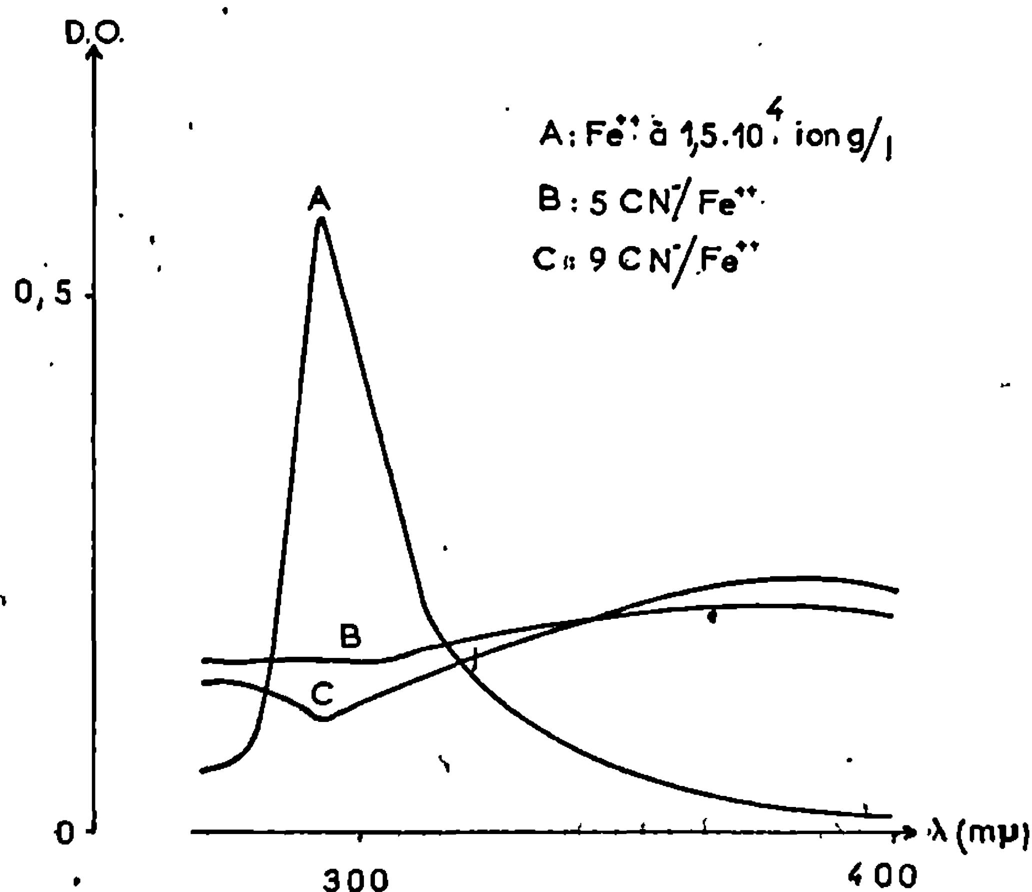


Fig. 1.

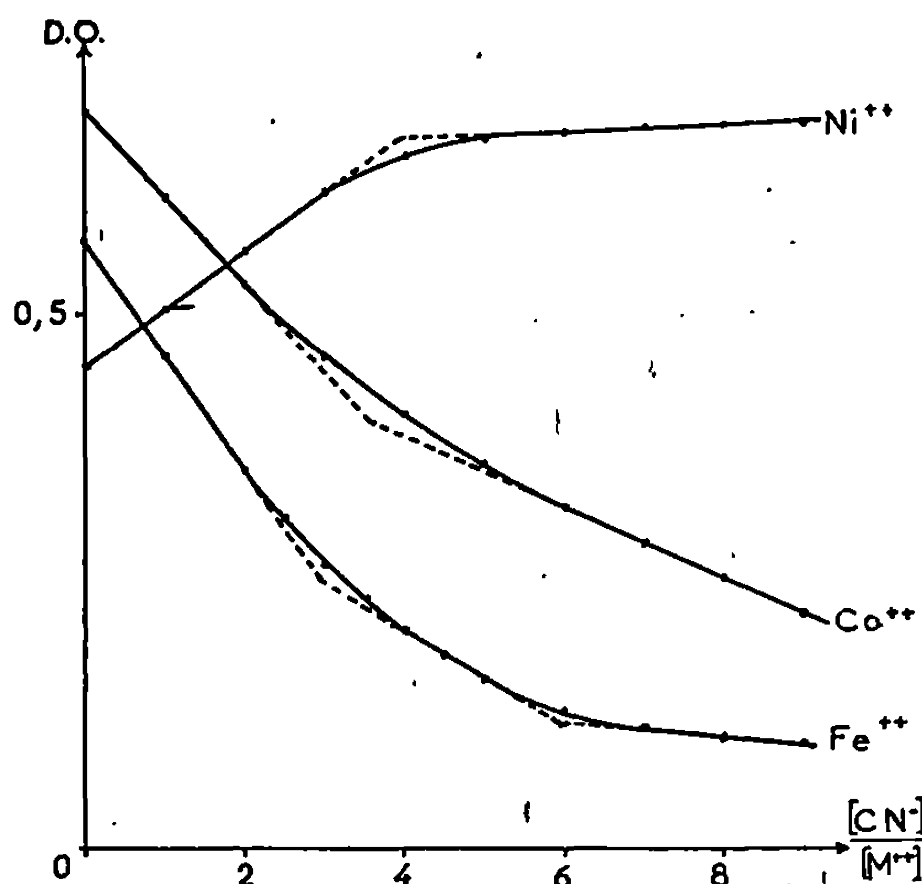


Fig. 2.

Le pic d'absorption du cobalt à 323 mμ disparaît avec l'addition de cyanure de potassium et il y a existence d'un point isobestique à 274 mμ sans qu'il y ait apparition de nouvelle bande d'absorption (*fig.* 3).

La variation de la densité optique à 323 mμ est suivie en fonction de la quantité de cyanure ajoutée au bain (*fig.* 2). La courbe présente une cassure vers 3,6 équiv, ce qui ne permet pas de trouver immédiatement le complexe formé.

La courbe de variations continues à 323 mμ pour une concentration totale $|CO^{2+}| + |CN^-| = 10^{-4}$ ion g/l fait apparaître le complexe pour 6 CN^- et 1 Co^{2+}.

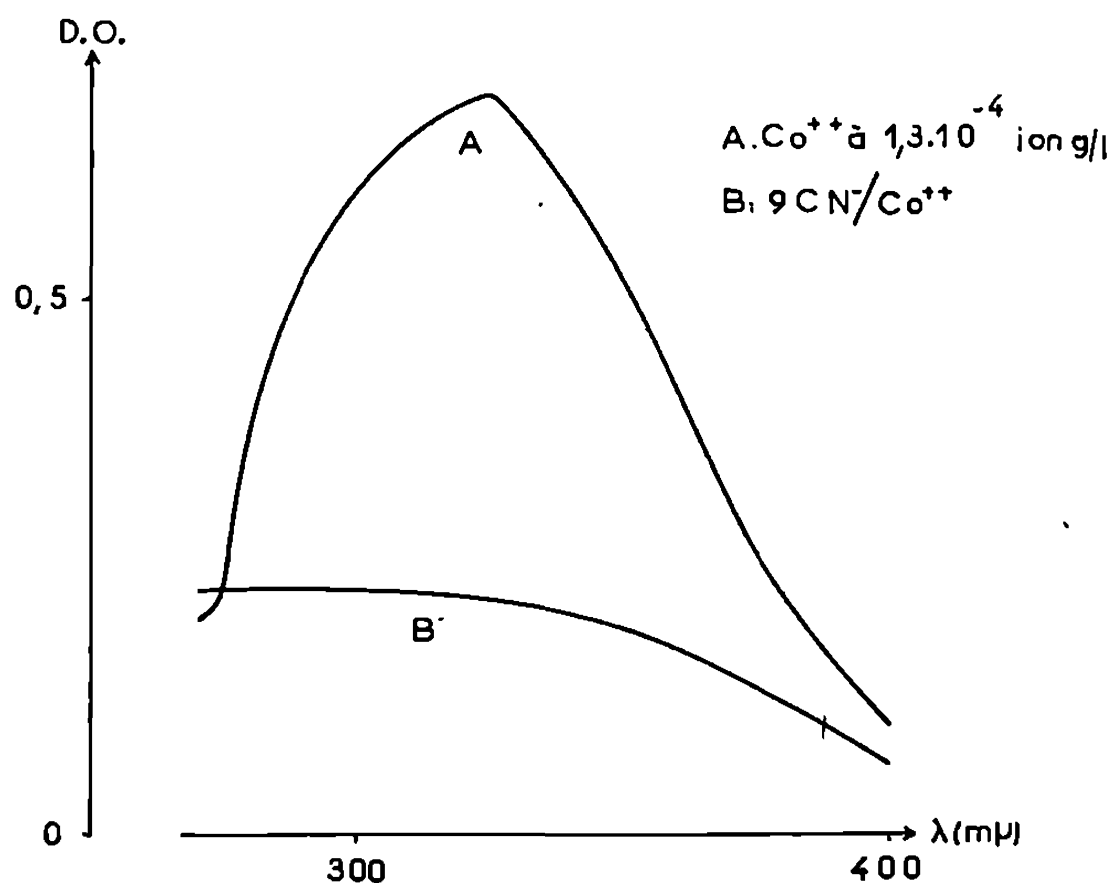


Fig. 3.

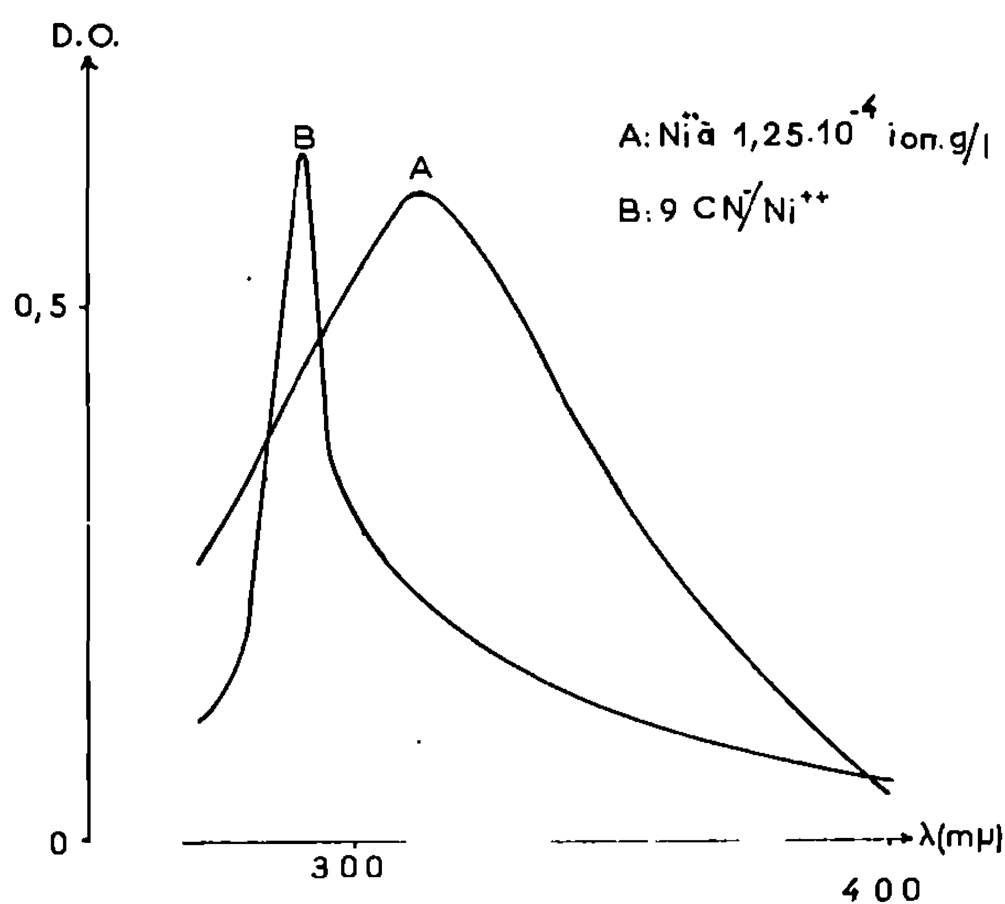
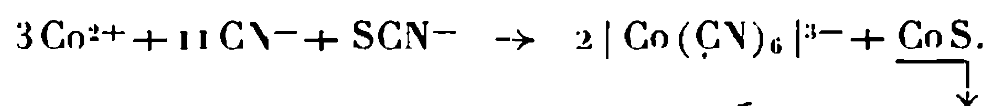


Fig. 4.

La décroissance continuelle de la densité optique et la présence d'une teinte noirâtre dans la solution laissent supposer la formation de sulfure de cobalt. Le soufre ne peut venir que de la décomposition du thiocyanate par oxydation du cobalt bivalent, en cobalt trivalent en accord avec Éluard suivant la réaction



$$3\,Co^{2+} + 11\,CN^- + SCN^- \rightarrow 2\,|Co(CN)_6|^{3-} + CoS\downarrow$$

Un large excès de cyanure dissout le sulfure en libérant du soufre et ne peut que complexer le cobalt sous forme de $|Co(CN)_6|^{3-}$.

La formation du sulfure ne permet pas d'utiliser la courbe des variations continues pour calculer la constante de stabilité du complexe.

Quant au nickel, l'addition de cyanure modifie complètement le spectre initial. A la disparition du pic d'absorption à 312 mμ correspond l'apparition d'un pic très aigu à 291 mμ et il existe trois points isobestiques à 284, 293 et 395 mμ (*fig.* 4).

La variation de la densité optique à 291 mμ est suivie comme ci-dessus et la courbe obtenue (*fig.* 2) présente une cassure pour 4 équiv.

Une courbe de Job à 291 mμ pour une concentration totale nickel-cyanure de $1,2.10^{-4}$ ion g/l confirme l'existence du complexe $|Ni(CN)_4|^{2-}$.

La méthode de Job permet le calcul de la constante de stabilité du complexe, cette constante a pour valeur $K = 3,2.10^{-20}$.

Il apparaît donc que les méthodes électrochimiques et spectrophotométrique se rejoignent dans l'étude de la complexation des métaux par le cyanure dans le thiocyanate de potassium fondu puisque, dans les deux cas, sont mis en évidence les complexes $Fe|Fe(CN)_6|^{-2}$, $|Fe(CN_6|^{4-}$ et $|Co(CN)_6|^{3-}$. En spectrophotométrie a été mis en évidence le complexe $|Ni(CN)_4|^{2-}$ dont le pK est 19,5 et qui n'a pu être étudié électrochimiquement.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) G. METZER, Rapport C. E. A. n° R 2566, 1964.

(2) A. ELUARD et B. TREMILLON, *J. Electroanal. Chem.*, 13, 1967, p. 208-226.

(*Faculté des Sciences de Lille,*
Service de Chimie minérale appliquée,
Centre Universitaire Scientifique de Lille-Annappes,
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

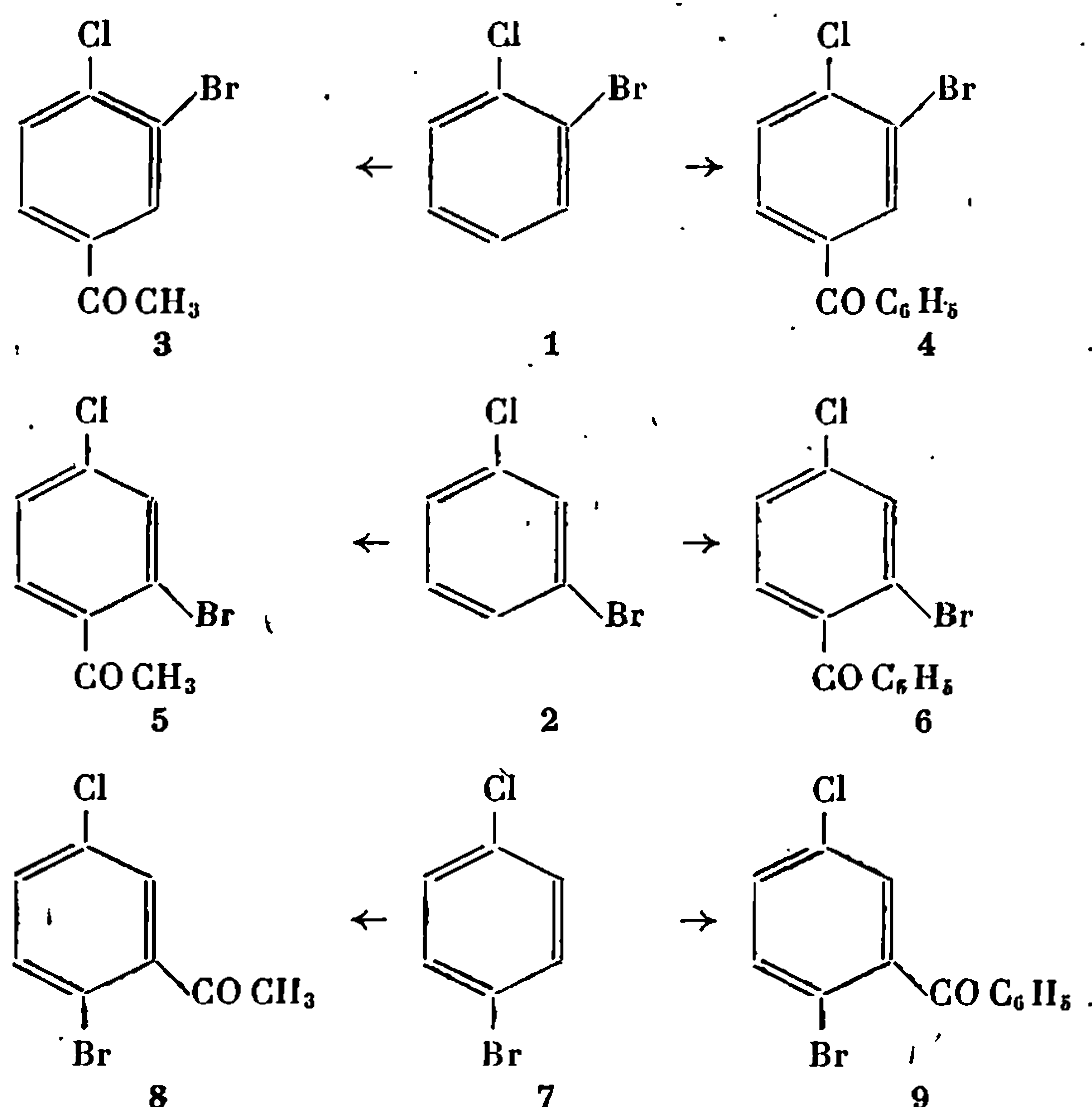
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure de p-chlorobenzoyle sur le m-chlorobromobenzène en présence de chlorure d'aluminium.* — Note (*) de

M. **Bui-Khac-Diep**, Mme **Than-Trong-Thuy-Mai** et M. **Dao-Huu-Giao**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Il est montré que dans la condensation du *m*-chlorobromobenzène avec le chlorure de *p*-chlorobenzoyle, selon les réactions de Friedel et Crafts, la substitution se fait en para par rapport au chlore.

Dans plusieurs Notes précédentes [(1) à (4)], nous avons signalé le comportement des trois chlorobromobenzènes dans la réaction de Friedel et Crafts.

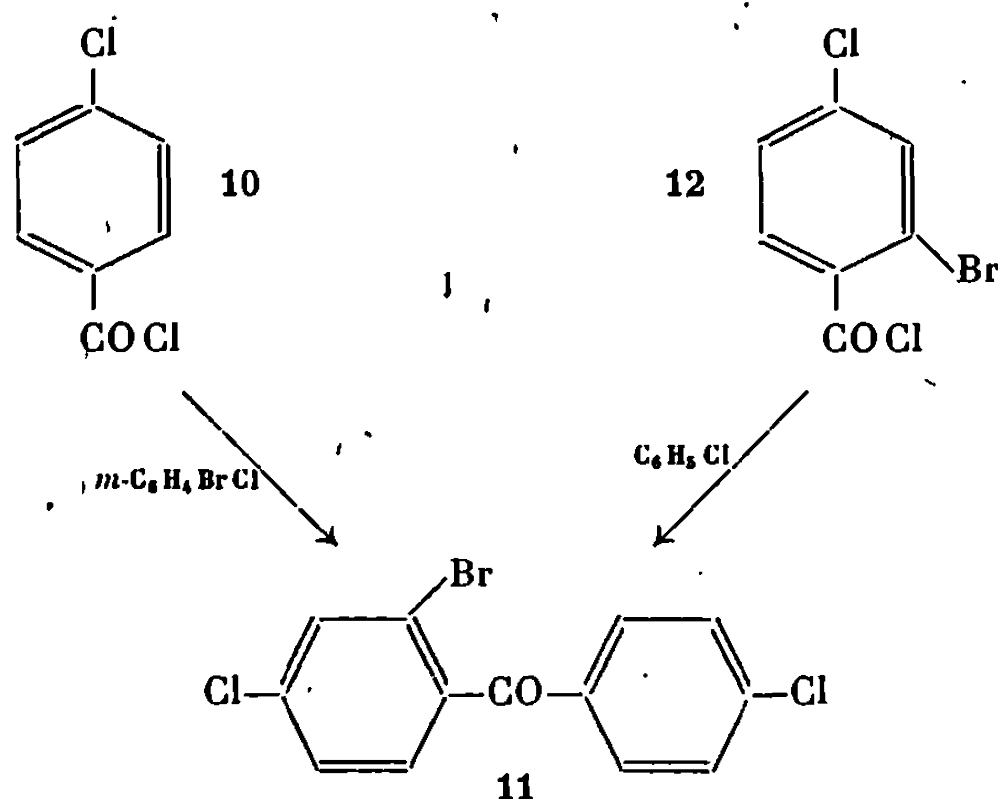
Au cours de ces recherches, nous avons pu démontrer que l'action du chlorure d'acétyle (ou benzoyle) sur l'*o*-chlorobromobenzène, 1, et le *m*-chlorobromobenzène, 2, fournissaient en présence de chlorure d'aluminium respectivement de la chloro-4 bromo-3 acétophénone, 3 (ou benzophénone, 4) et de la chloro-4 bromo-2 acétophénone, 5 (ou benzophénone, 6). Il n'en est pas de même dans le cas du *p*-chlorobromobenzène, 7, avec lequel, ces mêmes chlorures d'acides conduisent, dans les mêmes conditions à la chloro-5 bromo-2 acétophénone, 8 (ou benzophénone, 9).



Ces résultats semblaient démontrer que les deux radicaux « acidyl » employés se fixaient, dans les conditions de l'expérience, le plus loin

possible du chlore sur le noyau, c'est-à-dire en para et quand la position para n'était pas libre, en méta.

D'après ce qui vient d'être exposé, l'action du chlorure de *p*-chlorobenzoyle, 10, sur le *m*-chlorobromobenzène en présence de chlorure d'aluminium devait conduire à la même halogéno-benzophénone, 11, que le chlorure de chloro-4 bromo-2 benzoyle, 12, sur le chlorobenzène.



L'expérience a confirmé ces prévisions.

Les conditions de la réaction ont été les suivantes :

— d'une part en chauffant au reflux pendant 60 h sous agitation mécanique, une solution de 40 g de *m*-chlorobromobenzène et de 35 g de chlorure de *p*-chlorobenzoyle dans 100 ml de sulfure de carbone, en présence de chlorure d'aluminium;

— d'autre part en condensant au bain-marie bouillant pendant 35 h, en présence de chlorure d'aluminium, un mélange de 30 g de chlorure de chloro-4 bromo-2 benzoyle et de 45 g de chlorobenzène.

Après décomposition par la glace et l'acide chlorhydrique, la couche organique est lavée à la soude aqueuse diluée, puis à l'eau, et séchée sur chlorure de calcium; le résidu est distillé sous vide, après évaporation du solvant. Rdt 57 % de cétone. $É_{17}$ 162°, cristallisant de l'hexane en prismes incolores. F 142°.

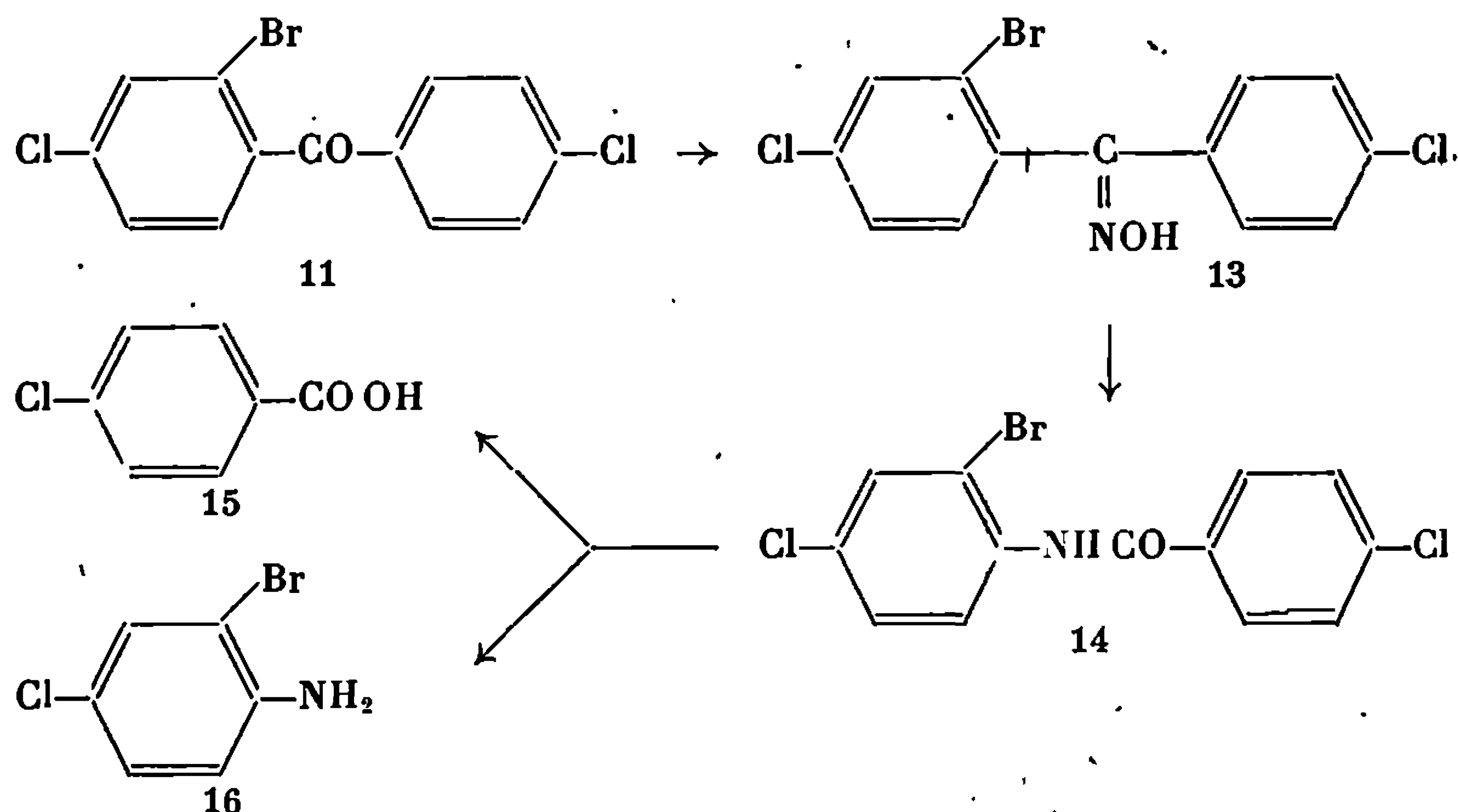
Comme il était à prévoir les deux opérations ont fourni la même cétone polyhalogénée, F 142° et ce point de fusion n'est pas abaissé lorsqu'on mélange les deux échantillons.

L'identité de ce composé avait été établie, sans discussion possible de la manière suivante : Traité par l'hydroxylamine, dans les conditions habituelles, il conduit à un produit F 148° auquel l'analyse centésimale assigne la formule d'une oxime, 13. Traitée ensuite par le pentachlorure de phosphore en milieu éthéré anhydre, cette oxime subit la transposition de Beckmann et fournit une benzanilide polyhalogénée, 14, F 153°. Hydrolysé par l'acide chlorhydrique à 40 %, ce dernier corps conduit à un acide

F 241°, et une base F 68°. Nous avons identifié cet acide, par point de fusion mélangé, comme étant l'acide *p*-chlorobenzoïque, 15, et la base comme étant la chloro-4 bromo-2 aniline, 16.

L'ensemble de ces résultats nous conduit à assigner à la cétone, 11, la formule d'une dichloro-4.4′ bromo-2 benzophénone.

Ce travail confirme donc les résultats antérieurs, à savoir : que dans les réactions de Friedel et Crafts sur les produits polyhalogénés, le pouvoir d'orientation prédominant est celui de l'halogène dont l'électronégativité est la plus élevée ([5]).



(*) Séance du 23 septembre 1968.

([1]) E. A. Bergmann et S. Berkovic, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 918.
([2]) Nguyen-Thi Cam-Van, Bui-Khac-Diep, *Tétrahedron*, 20, 1964, p. 2195.
([3]) Nguyen-Thi Cam-Van, *Thèse Doct. Se.*, 1964.
([4]) Bui-Khac-Diep, Nguyen-Thi Cam-Van, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 185.
([5]) C. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University.

(École Supérieure de Chimie appliquée,
Laboratoire de Chimie organique,
102, rue de Charonne, Paris, 11e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la structure sur la polarographie et la cinétique de solvolyse de quelques bases de Schiff.* Note (*) de MM. ABDERREZZAK MESLI et JEAN TIROUFLET, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse polarographique ou ampérométrique autorise l'étude de la cinétique de solvolyse de différentes bases de Schiff même en présence d'un substituant nitré. Influence des paramètres structuraux sur les constantes électrochimiques et cinétiques de cette série.

L'analyse du comportement polarographique du N-benzylidène aniline publiée par Holleck et Kastening [1] conduit à admettre une réduction en deux stades monoélectroniques avec formation successive de $C_6H_5\dot{C}H-NHC_6H_5$ et de $C_6H_5\overset{\ominus}{\dot{C}}HNHC_6H_5$ (ou de leurs formes tautomères).

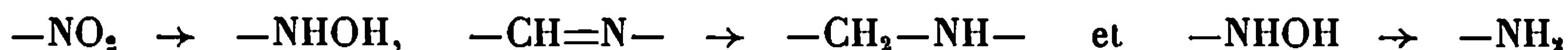
Ce mécanisme reste valable après introduction d'une perturbation *non électroactive* dans le reste benzylidène. Nous avons en effet vérifié que les différentes structures $XC_6H_4CH=NC_6H_5$ [$X = o\text{-}OCH_3$; $p\text{-}OCH_3$; $p\text{-}N(CH_3)_2$] présentent deux vagues dont le rapport reste voisin de l'unité de pH 8 à 12.

A pH 12, les potentiels de demi-vague apparaissent aux valeurs suivantes [solution hydrométhanolique à 30 %, $c = 10^{-3}\,M/l$ ($0{,}5.10^{-3}\,M/l$ pour $X = p\text{-}N(CH_3)_2$); tampon de Britton-Robinson; T = 30°C; $E_{1/2}$ E. C. S.] :

X......	o-OCH$_3$.	H.	p-N(CH$_3$)$_2$.	p-OCH$_3$.
1re vague............	—1,13	—1,20	—1,22	—1,30
2e »	—1,30	—1,33	—1,42	—1,43

Pour la première vague, la pente de la droite $E_{1/2} = f(pH)$ reste voisine de la valeur théorique (respectivement : 0,066, 0,067, 0,080 et 0,080 V par unité pH). On doit noter cependant que la droite correspondant au substituant $p\text{-}N(CH_3)_2$ coupe normalement celle du dérivé non substitué vers pH 11 [apparition progressive du groupe $-\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2$]. Le potentiel de la deuxième vague est indépendant du pH.

Pour une perturbation *électroactive* du type nitré, on observe par contre une coalescence des deux stades de réduction. Les bases de Schiff dérivées des aldéhydes méta et para nitrobenzoïques présentent en effet seulement trois paliers nettement séparés qui correspondent respectivement aux trois stades de réduction



$$-NO_2 \rightarrow -NHOH, \quad -CH{=}N- \rightarrow -CH_2-NH- \quad \text{et} \quad -NHOH \rightarrow -NH_2$$

La réaction d'hydrolyse est une réaction équilibrée mais pour observer une manifestation de cet équilibre dans des conditions analytiques acceptables, on doit opérer en présence d'un fort excès d'aniline. En milieu hydro méthanolique à 30 % de méthanol, et pour des concentrations

initiales d'aldéhydes ou de bases de Schiff de 10^{-3} M/*l*, on doit utiliser une concentration d'aniline de l'ordre de 0,2 M/*l*.

Par contre, en l'absence d'un excès d'aniline, l'hydrolyse apparaît pratiquement totale. Le polarogramme d'une solution de base de Schiff en cours d'hydrolyse montre en général trois vagues. Les hauteurs des deux premières vagues, A et B (h_A et h_B), caractéristiques de la base de Schiff diminuent avec le temps, celle de la troisième, C, caractéristique de l'aldéhyde, croît et cette dernière vague persiste seule en fin d'hydrolyse.

L'analyse cinétique à pH constant, déjà faite par Kastening ([2]) pour le dérivé non substitué, montre que le courbe $\log h = f(t)$ est linéaire dans tous les cas ($h = h_A + h_B$). Pour les dérivés nitrés, la hauteur totale des vagues caractéristiques des fonctions NO_2 (de la base de Schiff et de l'aldéhyde formée) reste pratiquement constante au cours de l'hydrolyse et l'analyse cinétique a été conduite en compensant le courant correspondant et en relevant la hauteur *h* de la deuxième vague, caractéristique du processus de réduction globale



$$-CH{=}N- \rightarrow -CH_2-NH-.$$

Cette technique analytique suppose que les coefficients de diffusion de l'aldéhyde et de la base de Schiff nitrées sont sensiblement égaux. Cette hypothèse apparaît justifiée a postériori car le graphique $\log k = f(t)$ reste sensiblement linéaire.

Pour les réactions lentes, on relève l'ensemble du polarogramme. Pour les réactions rapides nous avons toujours utilisé la technique ampérométrique en opérant au potentiel de la vague convenable.

Le graphique 1 donne les courbes $\log k = f(\text{pH})$ (*k*, pseudo-constante du premier ordre en minute^{-1}) pour les différents cas.

Les courbes obtenues sont caractéristiques d'une catalyse acido-basique. La zone de catalyse acide s'étend jusque vers pH 10 mais la pente ne correspond à la valeur théorique que pour des valeurs de pH inférieurs à 8,5 environ.

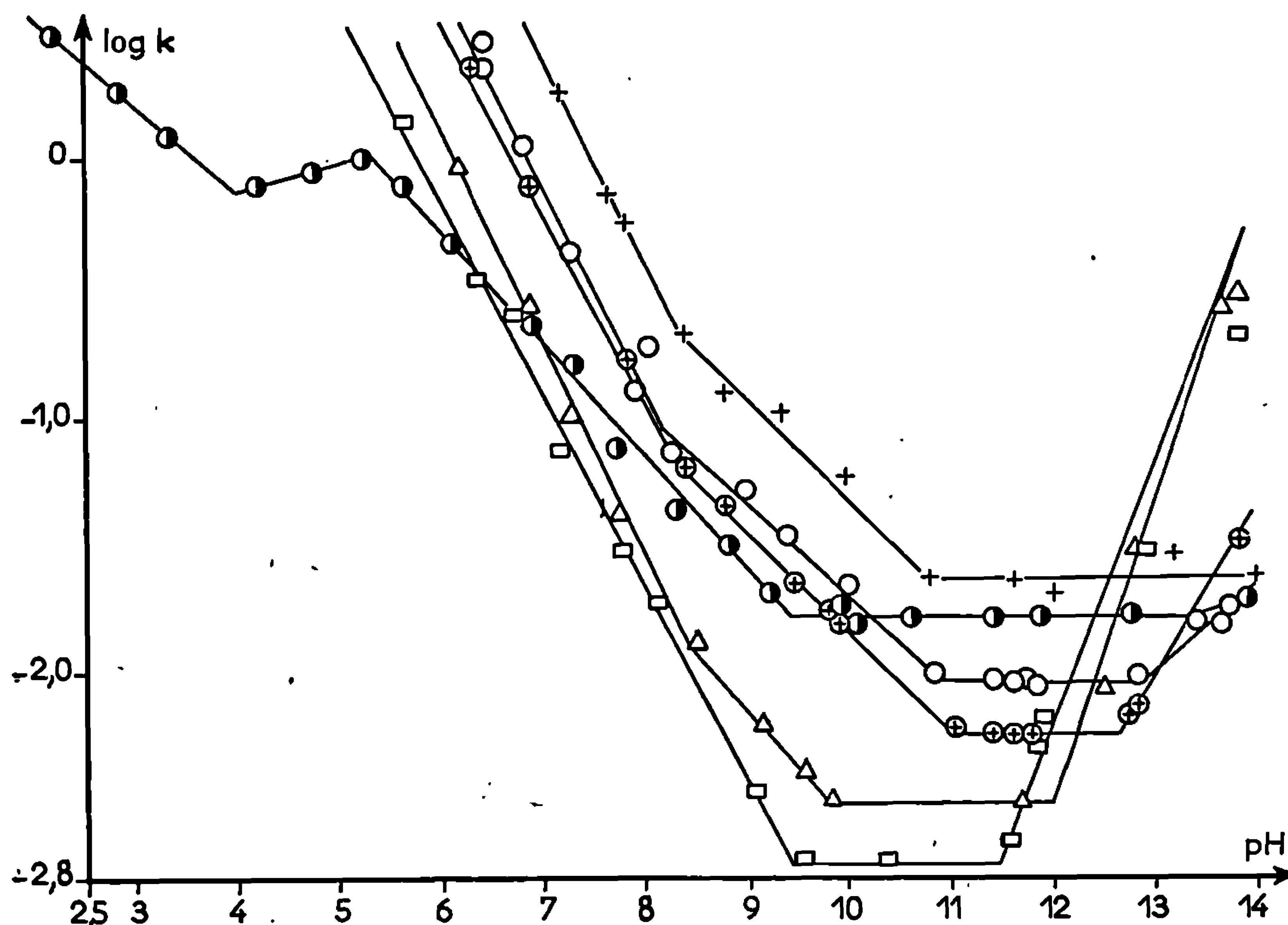
La zone de catalyse basique n'apparaît nettement que pour les composés nitrés.

La courbe relative au dérivé diméthylaminé présente deux anomalies :

a. entre pH 4 et 5 on note une zone d'inflexion nettement caractérisée;

b. la pente de la droite de catalyse acide est de l'ordre de 0,5 et cette droite coupe les droites relatives aux deux dérivés nitrés.

Une inflexion analogue a déjà été signalée par Cordes et Jencks pour le N-*p*-chlorobenzylidène-aniline ([3]). Elle traduit certainement un changement de mécanisme de l'étape limitante. La deuxième anomalie est évidemment attribuable à une modification de l'entité substituante lorsque le pH croît [substitution progressive de l'effet —I de $-\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2$ par l'effet +M de $-N(CH_3)_2$].



Cinétique de l'hydrolyse des composés $XC_6H_4CH = NC_6H_5$,
X = + : o-MeO; ◐ : *p*-NMe²; ○ : *p*-MeO; ⊕ : H; △ : *m*-NO_2; □ : *p*-NO_2.

L'effet relatif des substituants doit être considéré successivement dans les différentes zones :

a. Dans la zone de catalyse *acide* la vitesse croît dans l'ordre :



$$p\text{-NO}_2 < m\text{-NO}_2 < \text{H} < p\text{-MeO} < o\text{-MeO}.$$

Cette séquence est conforme à celle que l'on doit attendre pour un mécanisme avec attaque *électrophile* déterminante par $H_3O^{\oplus}$.

b. Dans la zone de catalyse *basique*, il n'est pas possible d'atteindre la totalité des branches de courbes caractéristiques. Toutefois la critique des données expérimentales reportées au graphique montre nettement qu'on assiste à une inversion très nette de séquence :



$$(o\text{-MeO}, p\text{-MeO}) < \text{H} < m\text{-NO}_2 \leqq p\text{-NO}_2$$

L'ordre observé est maintenant conforme à celui attendu pour une attaque *nucléophile* déterminante par les ions $OH^{\ominus}$.

c. Enfin, dans la zone d'hydrolyse *spontanée*, la perturbation apportée par le substituant suit la même séquence que celle observée dans la zone de catalyse acide.

La corrélation de Hammett s'applique sensiblement à la constante réelle du second ordre avec $\rho \simeq -0{,}5$.

Les données du graphique montrent enfin dans la plupart des cas une zone de transition entre la zone de catalyse purement acide et la zone d'hydrolyse spontanée. La coïncidence approximative du pH de transition dans les différents cas suggère la possibilité d'une catalyse acide généralisée.

Dans une prochaine Note, nous rechercherons la manifestation de ce type de catalyse et nous étudierons l'influence d'une perturbation structurale fixée au reste aniline sur les données cinétiques et thermodynamiques de la réaction.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) L. Holleck et B. Kastening, *Z. Elektrochem.*, 60, 1956, p. 127.
(2) B. Kastening, L. Holleck et G. A. Melkonian, *Z. Elektrochem.*, 60, 1956, p. 130.
(3) E. H. Cordes et Li P. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 832.

(*Département de Chimie, Faculté des Sciences,*
Alger, Algérie
et *Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences,*
2, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique et mécanisme de la réaction du diéthylcadmium sur les alcools benzyliques substitués.* Note (*) de M. **Alain Jubier**, Mme **Érica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction du diéthylcadmium pur, exempt d'halogénure métallique, sur les alcools benzyliques a pu être étudiée dans l'éther par une méthode cinétique. Cette réaction est du deuxième ordre, la constante ρ de Hammett est égale à —0,35, et un effet isotopique modéré est observé. Ces résultats ont permis de proposer un mécanisme réactionnel.

A la suite des travaux de Dessy et coll. [(1), (2)] sur les organomagnésiens et les organoboriques en réaction avec les composés à hydrogène mobile, nous nous sommes proposés d'étudier le cas des organocadmiens.

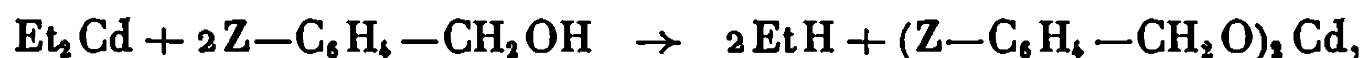
Dans une Note précédente (3) nous avons montré que la réaction du diéthylcadmium pur avec les composés à hydrogène mobile est possible, malgré la très faible réactivité générale des cadmiens symétriques R—Cd—R par rapport à celle des cadmiens usuels.

Aucune étude de mécanisme n'ayant été réalisée à notre connaissance, concernant la réaction de substitution électrophile des cadmiens R—Cd—R sur les composés « acides », il était donc intéressant d'entreprendre ce travail et, si possible, de comparer nos résultats avec ceux obtenus par Dessy.

Nous avons choisi l'alcool benzylique et ses dérivés de substitution sur le noyau. Ces alcools sont de réactivité moyenne par rapport au diéthylcadmium, permettant ainsi d'étudier facilement la cinétique, et conduisent à des milieux réactionnels rigoureusement homogènes dans l'éther.

Les réactions ont été étudiées à la température de $34,5 \pm 0,1^{\circ}C$. Les quantités utilisées sont de l'ordre de 10^{-2} mole en alcool et de 6.10^{-3} mole en cadmien, pour un volume d'éther voisin de 25 cm³. Les composés (réactifs, solvant) ont été purifiés de façon rigoureuse, afin d'obtenir des résultats significatifs et reproductibles à moins de 5 % près.

Ces réactions, du type



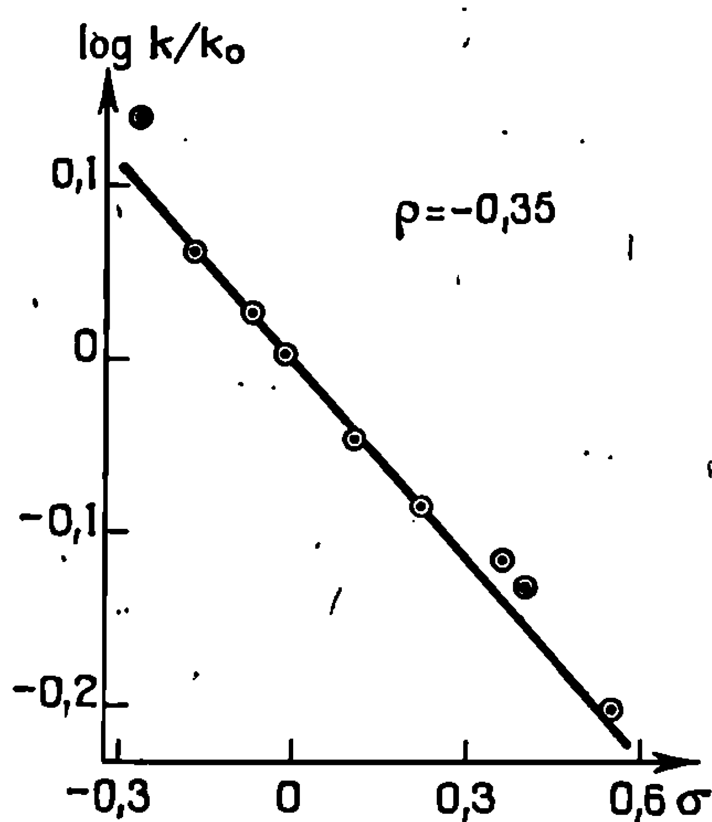
$$Et_2Cd + 2Z—C_6H_4—CH_2OH \rightarrow 2EtH + (Z—C_6H_4—CH_2O)_2Cd,$$

produisent un dégagement d'éthane, proportionnel à leur avancement; le volume de gaz est mesuré avec une burette de Hempel thermostatée et munie d'un compensateur. Les cinétiques obéissent à une loi du deuxième

ordre, et d'ordre partiel un par rapport à chacun des réactifs, avec, pour les constantes de vitesse, la relation

$$k = \frac{2}{t(2a-b)} \operatorname{Log} \frac{b(2a-x)}{2a(b-x)},$$

où a et b sont les concentrations initiales en cadmien et en alcool, et x la quantité d'éthane formé.



Les valeurs des constantes k et des temps de demi-réaction indiquées dans le tableau sont calculées par rapport à l'alcool étudié.

Z.	$k.10^2$ (mn⁻¹.mole⁻¹.l).	$\log \frac{k}{k_0}$.	σ.	$t_{\frac{1}{2}}$ (mn).
p-OCH_3	10,9	0,140	—0,27	36
p-CH_3	9,1	0,061	—0,17	41
m-CH_3	8,5	0,032	—0,07	48
H	7,9	0	0	49
m-OCH_3	7,1	—0,047	0,11	52
p-Cl	6,6	—0,078	0,23	59
m-Cl	6,1	—0,112	0,37	70
m-CF_3	5,9	—0,127	0,41	72
p-CF_3	5,1	—0,190	0,55	80

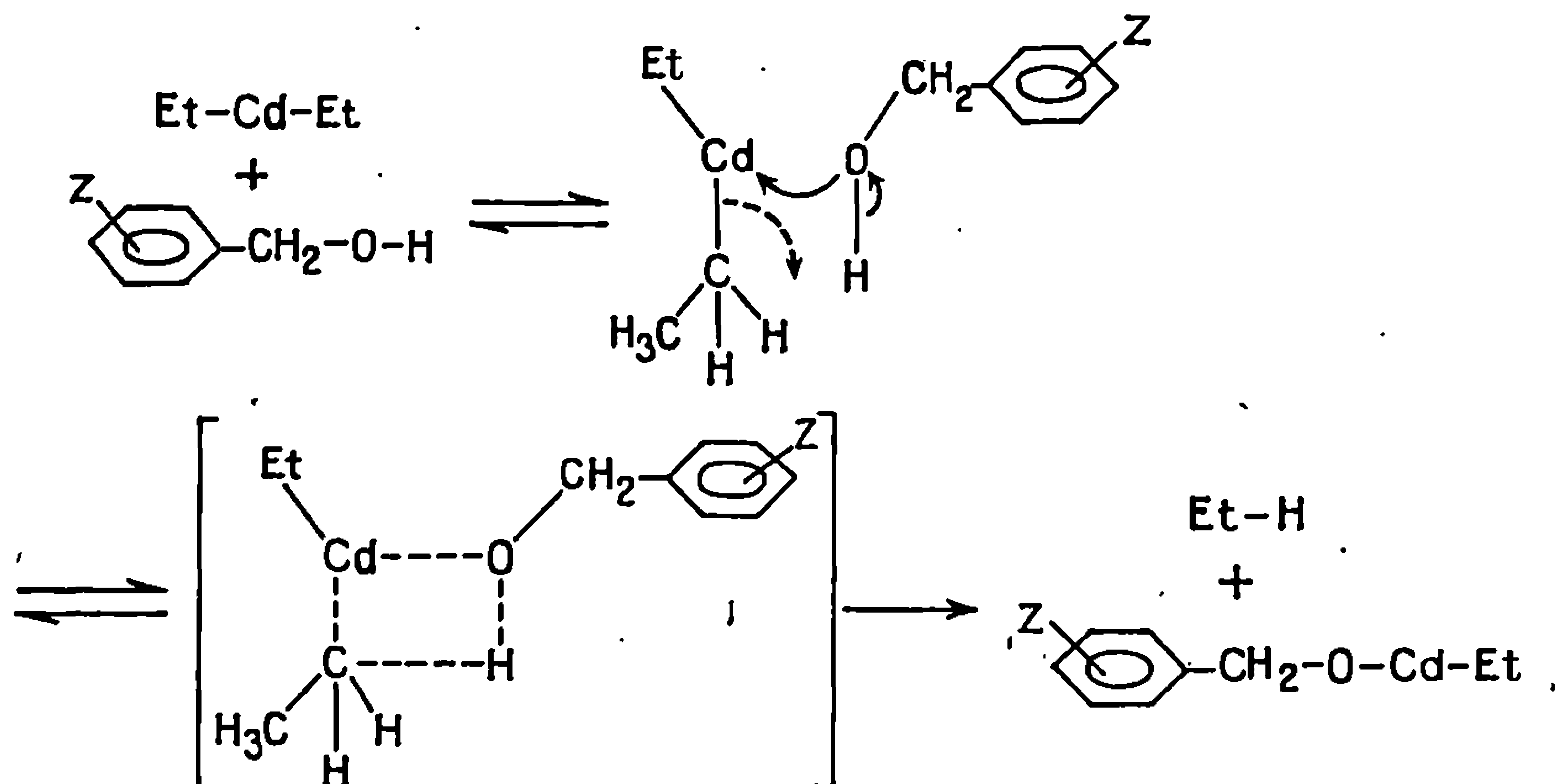
C_6H_5—CH_2OD : $k.10^2 mn^{-1}.mole^{-1}.l = 3{,}2$.

Notre étude cinétique a donné les résultats suivants :

1° la relation entre les effets électroniques et les réactivités des divers alcools benzyliques, donnée par l'équation de Hammett : $\log k/k_0 = \rho\sigma$, est observée de façon très satisfaisante. La constante ρ est égale à — 0,35;

2° la substitution de l'hydrogène de l'hydroxyle par du deutérium nous donne un effet isotopique observé égal à 2,5. L'effet isotopique théorique dans la rupture de la liaison O—H, calculé suivant la méthode de Wiberg ([4]), est égal à 9,2.

Le mécanisme suivant peut être proposé :



En effet, ce schéma réactionnel traduit parfaitement nos résultats expérimentaux :

1° la loi cinétique observée est en faveur d'une étape lente bimoléculaire;

2° l'existence d'un effet isotopique indique que la rupture de la liaison O—H intervient dans l'étape lente. La valeur relativement modérée de l'effet observé implique que l'hydrogène est moyennement lié à l'oxygène dans l'état de transition;

3° le signe et la valeur de ρ permettent de dire que l'état de transition est stabilisé par les substituants donneurs d'électrons. Ceci est compatible avec notre mécanisme où il y a formation de la liaison O—Cd, et par conséquent apparition d'une charge δ^+ sur l'oxygène, ou tout au moins diminution de sa charge partielle négative en passant de l'état initial à l'état de transition. La valeur absolue relativement faible de ρ laisse cependant penser que la formation de la liaison O—Cd n'est pas très avancée par rapport à la rupture de la liaison O—H.

Nous pouvons donc dire que, dans une première étape, il y a une attaque nucléophile de l'oxygène sur le cadmium, suivie d'une attaque électrophile de l'hydrogène sur le carbone. L'état de transition cyclique à quatre centres est compatible avec tous nos résultats. Ainsi, dans le cas des organocadmiens, la réaction de substitution électrophile, d'un groupe métallique par un hydrogène, avec les composés à hydrogène mobile implique une assistance nucléophile de l'oxygène sur le cadmium. Plus l'alcool présente un caractère « acide » et plus sa réactivité, vis-à-vis du diéthylcadmium, est faible.

La comparaison de nos résultats avec ceux de Dessy ([1]), obtenus avec les magnésiens et les boriques, peut paraître difficile en raison des différences de composés à hydrogène mobile utilisés, néanmoins, et sous cette réserve, une évolution du mécanisme peut être envisagée selon la nature du métal : l'importance de l'attaque électrophile (ou rupture acide) semble

correspondre à la séquence Mg > Cd > B, alors que l'importance de l'attaque nucléophile semble correspondre à la séquence inverse.

Ces résultats mettent en évidence une différence entre magnésiens, cadmiens et boriques dans leur réaction sur les hydrogènes mobiles.

Les travaux sont poursuivis dans ce sens, afin d'apporter d'autres précisions sur ce type de substitution électrophile des organométalliques.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(1) R. E. Dessy, J. H. Wotiz et C. A. Hollingsworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 358.

(2) L. H. Toporcer, R. E. Dessy et S. I. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1236.

(3) G. Emptoz, E. Henry-Basch, H. Coudane et P. Fréon, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 655.

(4) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 713; *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5987.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Bâtiment 411, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

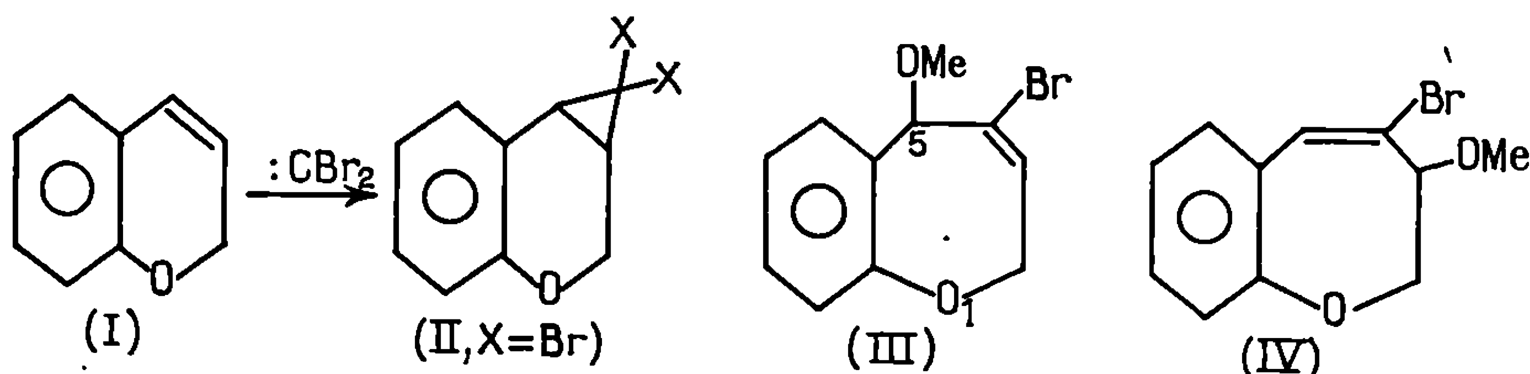
CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition de dihalocarbènes sur le* 2 H-*benzopyranne. Étude des dihalo*-1.1 *cyclopropa*-[c] *benzopyrannes.* Note (*) de Mlle Christiane Marcaillou, MM. Guy Fontaine et Pierre Maitte, présentée par M. Henri Normant.

L'addition des dihalocarbènes sur le 2 H-benzopyranne conduit aux gem-dihalocyclopropanes attendus, qui peuvent être réduits partiellement ou totalement. La stéréosélectivité de la monoréduction dépend de la nature de l'halogène. Le dibromo-1.1 cyclopropa-(c) benzopyranne, en présence de sels d'argent, fournit la bromo-3 homochromanone-4. Les conformations sont étudiées en R. M. N.

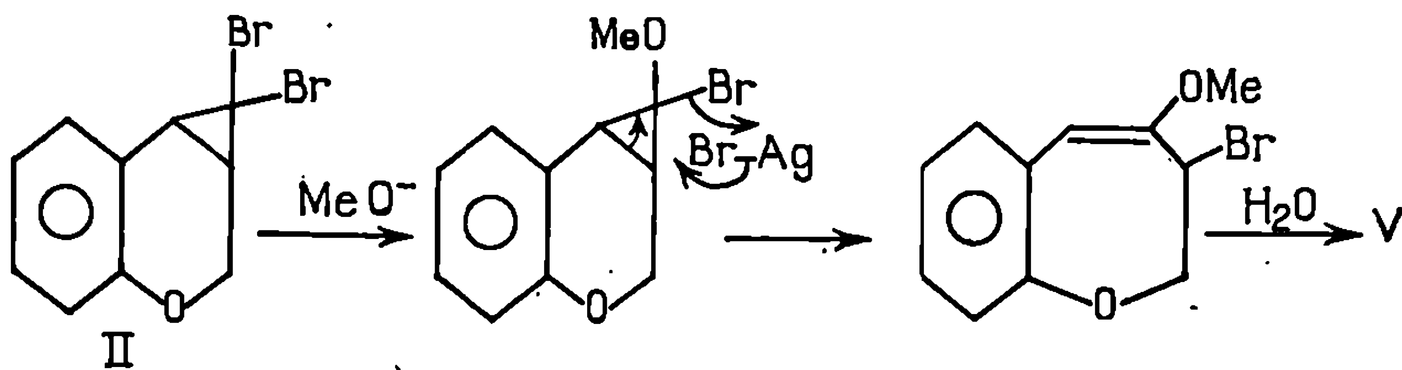
1. Comportement des dihalo-1.1 cyclopropa-[c] benzopyrannes en présence d'ions argent. — Parham et Huestis ([1]) avaient montré que l'action des bases sur le gem-dichlorocyclopropa-[c] benzopyranne ne conduisait pas à la chloro-4 benzoxépine. Nous avons préparé le gem-dibromocyclopropa-[c] benzopyranne (II) en fixant sur le Δ_3-chromène (I) le dibromocarbène préparé soit par le couple $CHBr_3$-t.But O^- ou t.Amyl O^-, soit selon Seyferth ([2]). (II), par action de NaH, de t.ButOK ou de la pipéridine, ne permet pas l'accès à la structure benzoxépine.

Mais on connait des transpositions de dihalocyclopropacyclanes accompagnées d'un agrandissement de cycle. Ainsi, l'addition du dibromocarbène sur les éthers d'énols cycliques conduit à des composés transformés en α-bromocyclénones par les sels d'argent ([3]).

(II) peut être considéré comme vinylogue d'un dibromo-1.1 alcoxy-2 cyclopropane. En le soumettant à l'action des ions Ag^+ dans le méthanol aqueux, on pouvait, *a priori*, attendre la formation des oxépines (III) ou (IV).



En fait, on isole (90 %) la bromo-3 homochromanone-4 (V), jusqu'alors inconnue, et dont les H en -5 donnent, en R. M. N., un singulet à $3{,}36.10^{-6}$ comme dans l'homochromanone-4 ([4]). On peut supposer que la réaction commence par une substitution du type S_N2, assistée par Ag^+ :



suivie d'une transposition avec participation de AgBr, qui amène le brome sur le carbone-3 de l'hétérocycle. Dans de telles transpositions, du type allylique, le rôle des halogénures de métaux lourds est bien connu. Un transfert cyclique à six centres permet d'interpréter les résultats observés.

2. Réduction des dihalo-1.1 cyclopropa-[c] benzopyrannes. — Les monohalocyclopropanes sont directement accessibles par addition de monohalocarbènes sur les éthyléniques riches en électrons ([5]). En fait, bien que le Δ_3-chromène (I) soit un o-alcoxy styrène, la réaction échoue; il en est de même de la méthode de Seyferth ([2]) au phényl dibromométhylmercure. Nous avons réalisé la monoréduction de (II), X = Cl ou Br. L'emploi du sulfate chromeux ([6]) présente l'inconvénient de fournir un mélange de composés monohalogéné et totalement réduit; l'hydrure de tri-*n*. butyl étain est un agent sélectif ([7]), mais le produit obtenu est fortement souillé d'halogénure de butyl étain difficilement séparable, L'aluminohydrure de lithium permet de transformer (II) (X = Cl ou Br) en les dérivés monohalogénés correspondants (VI) de façon commode.

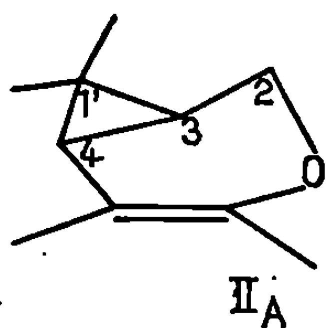
La stéréochimie de la réduction des gem-dihalocyclopropanes, et celle de l'addition de monohalocarbènes sur les alcènes ont fait l'objet de publications parfois contradictoires [([5]), ([7])]. En R. M. N. du proton, les résultats de Hutton et Schæffer ([8]), en accord avec les prévisions de Karplus et Gutowsky [([9]), ([10])], montrent que dans un cyclopropane le couplage trans est bien inférieur au couplage cis (3,7 contre 8 c/s). On a donc là un moyen d'identification et de dosage des isomères.

La stéréochimie de la réduction de (II) par $(n\text{-but})_3SnH$ est la même que celle par $LiAlH_4$. Mais (II), X = Br est réduit en monohalogénure *trans*, alors que (II), X = Cl conduit uniquement au composé *cis*. On note en effet

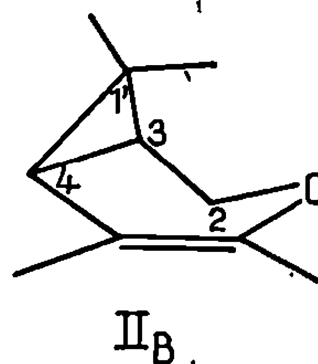
(II), X = Cl : $J_{H_3H_4} = 10{,}5$ c/s; (II) X = Br : $J_{H_3H_4} = 10{,}5$ c/s;

(VI) X = Cl $\begin{cases} J_{H_{1'}H_3} = J_{H_{1'}H_4} = 7{,}3 \text{ c/s}; \\ J_{H_3H_4} = 10{,}5 \text{ c/s} \end{cases}$ (VI) X = Br $\begin{cases} J_{H_{1'}H_3} = J_{H_{1'}H_4} = 3{,}7 \text{ c/s}; \\ J_{H_3H_4} = 10{,}5 \text{ c/s}. \end{cases}$

Or, l'anneau hétérocyclique, dans (II), X = Cl ou Br, est rendu souple par l'oscillation de la liaison OC_2 de part et d'autre du plan moyen contenant le noyau aromatique : on a l'équilibre conformationnel $(II_A) \rightleftharpoons (II_B)$:



II_A



II_B.

Lors de la réduction par $LiAlH_4$, l'approche des ions H^- est défavorisée du côté de l'oxygène; comme une substitution SN_1 conduirait à un

mélange de (VI) *cis* et *trans*, on peut penser à un processus SN_2 : dans l'état de transition, l'ion H^-, le carbone 1′ et l'halogène sont alignés. Pour expliquer nos résultats, on doit donc admettre que la stéréosélectivité de la réduction est conditionnée par le stade d'éloignement de l'halogène. Dans le cas (II), X = Br, le départ de Br^-, volumineux, est entravé par le cortège électronique de l'oxygène proche. C'est donc celui des bromes le plus éloigné de l'oxygène qui est arraché, l'attaque par H^- s'étant faite du côté encombré de la molécule. Il en résulte (VI) *trans*.

Pour (II), X = Cl, le départ de Cl^- plus petit est possible du côté de l'oxygène, et le composé (VI), X = Cl de configuration *cis* résulte de l'attaque favorisée du côté dégagé de l'hétérocycle.

La réduction totale de (II) selon Bertrand ([11]) conduit au cyclopropa-[*c*] benzopyranne (VII), thermiquement stable, que nous n'avons pu transposer en dihydrobenzoxépine.

3. Étude conformationnelle des composés précédents. — Dans (II) et (VI), X = Cl, les deux hydrogènes en C_2 sont magnétiquement équivalents : ceci ne peut s'expliquer que par l'oscillation de C_3 selon le schéma $(II_A) \rightleftharpoons (II_B)$. Or, aussi bien dans (II) que dans (VI), X = Cl, qui est *cis*, on trouve un halogène du côté de l'oxygène de l'hétérocycle : la répulsion entre l'halogène et un doublet libre de l'oxygène doit favoriser cette oscillation.

Par contre, dans (VI), X = Br et dans (VII), où le cyclopropane porte un H du côté de l'oxygène, l'hétérocycle devient rigide : les protons en C_2 donnent avec celui en C_3 un spectre ABX très caractéristique, mais il ne nous a pas été possible de préciser si la conformation bloquée est du type A ou B.

L'étude des mêmes réactions sur le Δ_4-homochromène et le dihydro-1.2 naphtalène, actuellement en cours, devrait permettre de préciser le rôle de la taille du cycle et de l'hétéroatome dans la réduction.

L'étude complète et la description des produits paraîtront dans un autre Recueil.

(*) Séance du 9 septembre 1968.

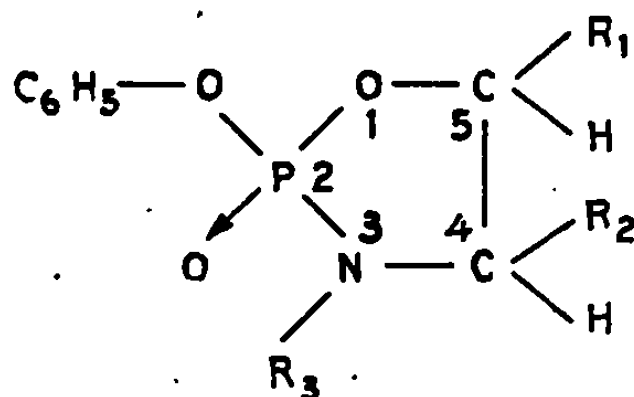
(1) W. E. Parham et L. D. Huestis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 813.
(2) D. Seyferth et J. M. Burlitch, *J. Org. Chem.*, 4, 1965, p. 127.
(3) A. J. Birch et coll., *J. chem. Soc.*, 1963, p. 4234.
(4) G. Fontaine, *Thèse*, Paris, 1967; *Ann. Chim.*, 1968 (sous presse).
(5) L. E. Closs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5723.
(6) H. Nozaki, T. Aratani et R. Noyori, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 3645.
(7) D. Seyferth, Y. Amazaki et Alleston, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 703.
(8) H. M. Hutton et T. Shaeffer, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 875.
(9) M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 11 et *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1793.
(10) H. S. Gutowsky, M. Karplus et D. M. Grant, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1278.
(11) M. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2783.

(*Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de l'oxo-2 phénoxy-2 oxazaphospholane-1.3.2. Synthèse, premiers éléments de l'étude spectrographique.* Note (*) de MM. JEAN DEVILLERS, FERDINAND MATHIS et JACQUES NAVECH, transmise par M. Max Mousseron.

Un certain nombre de dérivés de l'oxo-2 phénoxy-2 oxazaphospholane-1.3.2 ont été préparés. Dans un cas, nous avons pu isoler deux énantiomorphes. Les premiers éléments d'une étude spectrographique par infrarouge et par résonance magnétique nucléaire sont exposés.

Relativement peu de travaux ont été publiés sur des dérivés de l'acide phosphorique possédant un cycle oxazaphospholane-1.3.2 du type (I) et aucun ne mentionne une étude structurale de ces composés [(1) à (5)]. Dans le cadre de nos recherches sur les dérivés cycliques de l'acide phosphorique, nous avons réalisé la synthèse de quelques oxo-2 phénoxy-2 oxazaphospholanes-1.3.2 (I*a*, I*b* et I*c*) et nous avons commencé leur étude structurale.



	R_1.	R_2.	R_3.
a	H	H	CH_3
b	C_6H_5	CH_3	CH_3
c	H	CH_3	$CH_2—C_6H_5$

PRÉPARATION DE QUELQUES OXO-2 PHÉNOXY-2 OXAZAPHOSPHOLANES-1.3.2. — Les oxo-2 phénoxy-2 oxazaphospholanes-1.3.2 obtenus sont préparés de la même façon : l'aminoéthanol correspondant (amino-2 éthanol; (—) et (+)-éphédrine; L-N-benzyl-amino-2 propanol-1) (1/10 de mole) et 20,2 g de triéthylamine sont dissous dans 400 cm³ environ de benzène anhydre; on ajoute goutte à goutte 21,1 g de dichlorure de phénylphosphoryle en solution dans 150 cm³ de benzène en agitant énergiquement et en maintenant la température au-dessous de 10°C; le chlorhydrate de triéthylamine précipite immédiatement; on abandonne le mélange réactionnel pendant 2 à 3 h à la température ambiante; on filtre, puis on évapore le benzène sous vide.

Oxo-2 phénoxy-2 méthyl-3 oxazaphospholane-1.3.2 (I*a*). — Le résidu obtenu est distillé; $É_{0,1}$ 138-140°C; n_D^{20} 1,5230.

Analyse : $C_9H_{12}O_3NP$, calculé %, C 50,70; H 5,63; N 6,57; P 14,55; trouvé %, C 50,82; H 5,71; N 6,49; P 14,39.

Oxo-2 phénoxy-2 diméthyl-3.4 phényl-5 oxazaphospholane-1.3.2 (I*b*). — Le résidu obtenu après évaporation du benzène est recristallisé plusieurs fois dans le benzène anhydre. Nous avons obtenus deux antipodes optiques suivant l'éphédrine de départ :

1° A partir de la (—)-éphédrine : F 93-94°C; $[\alpha]_D^{20}$ — 133°.

Analyse : $C_{16}H_{18}O_3NP$, calculé %, C 63,36; H 5,94; N 4,62; P 10,23; trouvé %, C 63,29; H 5,85; N 4,61; P 10,11.

2° A partir de la (+)-éphédrine : F 93-94°C; $[\alpha]_D^{20}$ + 131,6°.

Analyse : $C_{16}H_{18}O_3NP$, calculé %, C 63,36; H 5,94; N 4,62; P 10,23; trouvé %, C 63,29; H 5,96; N 4,77; P 10,25.

Oxo-2 phénoxy-2 benzyl-3 méthyl-4 oxazaphospholane-1.3.2 (I*c*). — Le résidu est recristallisé dans le benzène anhydre; F 67-68°C.

Analyse : $C_{16}H_{18}O_3NP$, calculé %, C 63,36; H 5,94; N 4,62; P 10,23; trouvé %, C 63,25; H 5,89; N 4,75; P 10,29.

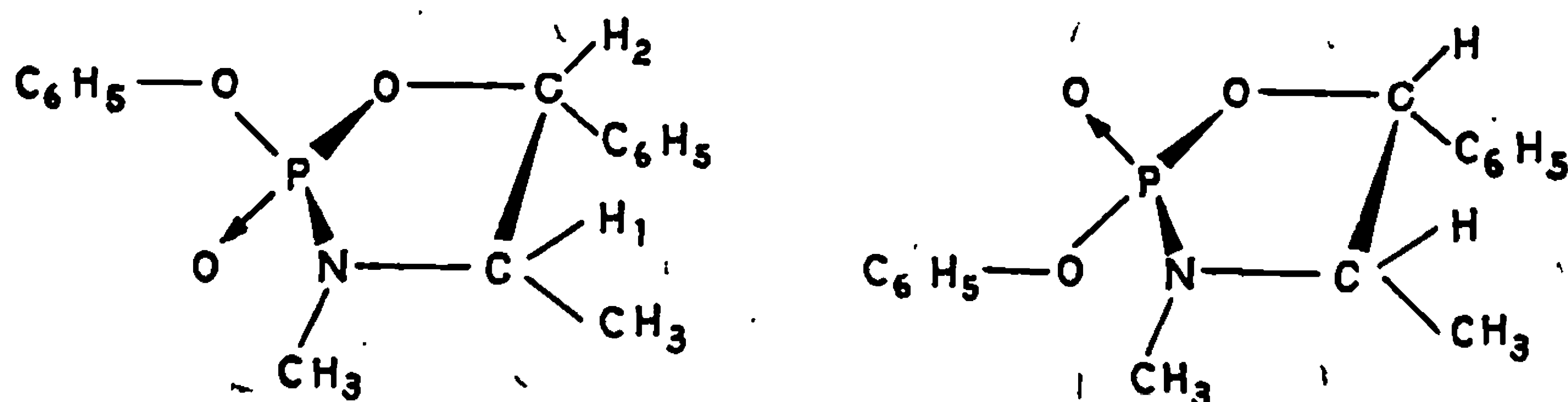
Premiers éléments de l'étude spectrographique. — Pour tous ces composés, la fréquence de vibration correspondant au groupement P → O (*voir* tableau) est plus grande que dans le cas des amidophosphates non cycliques (1252-1263 cm^{-1}) [6].

L'étude spectrographique en résonance magnétique de ^{31}P montre que les déplacements chimiques pour ces trois composés se situent entre — 13,4 et — 17 millionièmes. Le blindage du phosphore dans ces composés est donc sensiblement le même que celui des dérivés phosphoriques possédant un atome d'oxygène à la place de l'azote (oxo-2 phénoxy-2 dioxaphospholanes-1.3.2) [7].

Composés.	$\nu_{P \to O}$ (cm^{-1}).	Déplacement chimique de ^{31}P compté positivement vers les champs forts (en millionièmes) (référence : PO_4H_3 à 85 %).
I*a*	1286	—15,5
I*b*	1269	—13,4
I*c*	1278	—15,2 —17

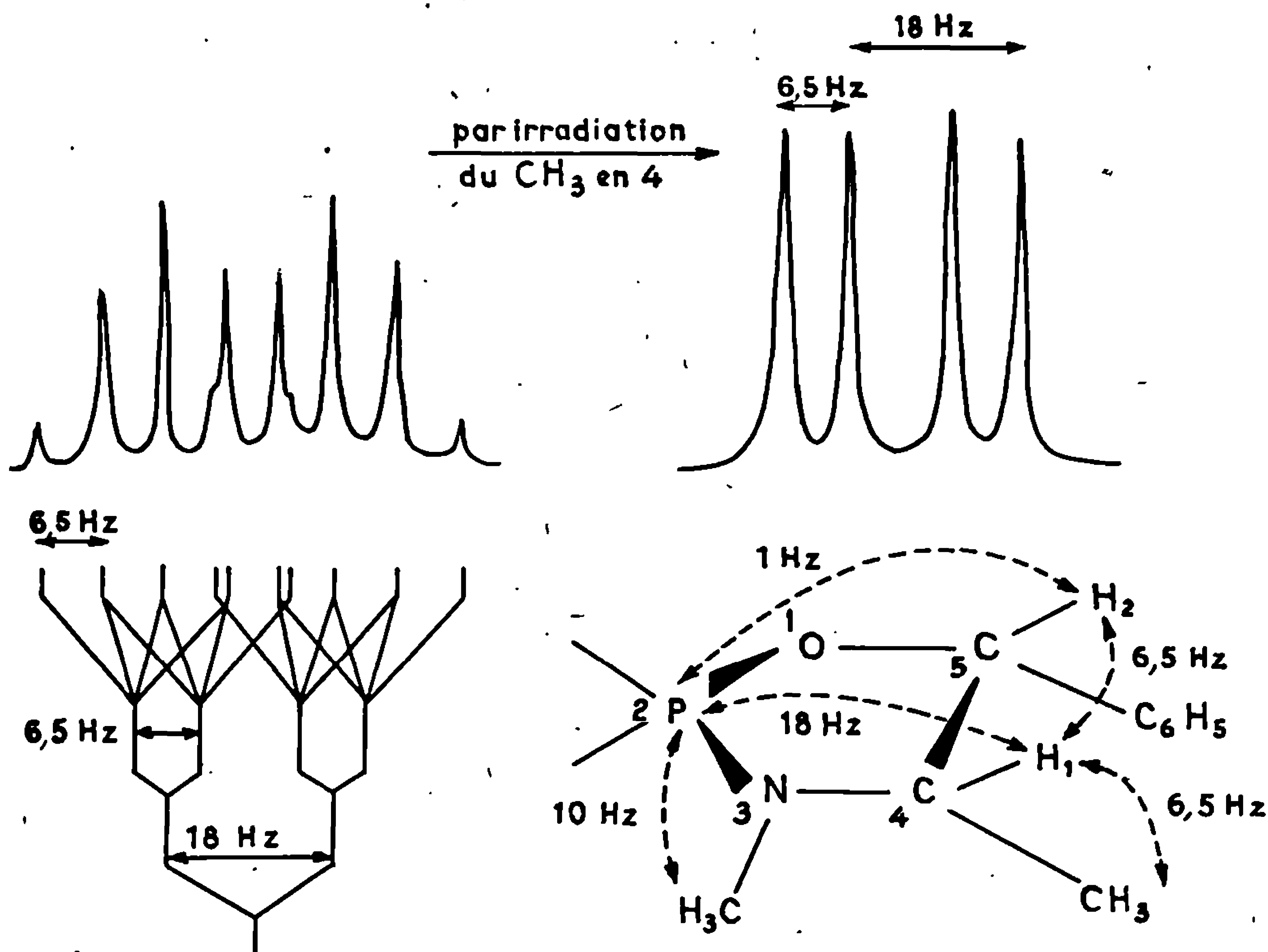
L'oxo-2 phénoxy-2 méthyl-3 oxazaphospholane-1.3.2 (I*a*) comporte un centre d'asymétrie (l'atome de phosphore) mais les énantiomorphes n'ont pas été séparés. Son spectre de résonance magnétique protonique fait apparaître, outre le massif dû aux protons phényliques, un doublet centré à 2,62 millionièmes du tétraméthylsilane (référence interne) vers les champs faibles, doublet qui correspond au groupement CH_3 (J_{P-H} = 10 Hz) et deux massifs complexes correspondant aux deux groupements CH_2.

Comme les aminoéthanols utilisés dans la synthèse de l'oxo-2 phénoxy-2 diméthyl-3.4 phényl-5 oxazaphospholane-1.3.2 (I*b*) étaient optiquement actifs, on pouvait s'attendre à obtenir chaque fois un mélange de deux diastéréoisomères optiquement actifs; par exemple, (II) et (III) avec la (—)-éphédrine. En fait, la (—)-éphédrine nous a conduits à un seul



composé optiquement actif et la (+)-éphédrine à l'énantiomorphe de celui-ci. Il se peut que l'une des configurations soit stériquement défavorisée, vraisemblablement (III) : les composés obtenus seraient alors (II) et son antipode optique.

Le spectre de résonance magnétique protonique du composé (I *b*) fait apparaître, à côté du massif des protons phényliques, deux doublets à 0,6 et 2,75 millioniêmes vers les champs faibles (référence : tétraméthysilane) correspondant aux deux groupements méthyle, un « octuplet » centré à 3,6 millioniêmes (1 proton) et un doublet de doublets à



5,65 millionièmes (1 proton). L'octuplet correspond au proton H_4 fixé sur le carbone en 4 : en effet, il se transforme en quadruplet par irradiation du méthyle fixé sur ce même carbone. Par suite, le doublet de doublets correspond au proton H_2 fixé sur le carbone en 5 : il fait apparaître les couplages J_{H_2-P} et $J_{H_2-H_1}$. Or le quadruplet obtenu par irradiation du méthyle met en évidence les couplages J_{H_1-P} et $J_{H_1-H_2}$. On peut donc attribuer à coup sûr une valeur précise aux différents couplages (*voir* figure). La valeur du couplage J_{H_1}—C$\underline{H}_3$ permet alors de faire correspondre le doublet à 0,6 millionièmes au méthyle fixé sur le carbone en 4 et le doublet à 2,75 aux protons N-CH_3.

L'aminoéthanol utilisé pour la synthèse de l'oxo-2 phénoxy-2 benzyl-3 méthyl-4 oxazaphospholane-1.3.2 (I*c*) était également optiquement actif. On pouvait donc s'attendre à obtenir un mélange de deux diastéréoisomères optiquement actifs : effectivement, le spectre de résonance magnétique de ^{31}P montre que le produit isolé est un mélange de deux isomères (*voir* tableau) qu'il ne nous a pas été possible de séparer.

(*) Séance du 5 août 1968.

(1) H. Arnold et F. Bourseaux, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 539.
(2) T. Bersin, H. G. Moldtmann, H. Nafiger, B. Marchand et W. Leopold, *Z. physiol. Chem.*, 269, 1941, p. 241.
(3) Y. Kodaira et T. Mukaiyama, *J. org. Chem.*, 31, 1966, p. 2903.
(4) A. Larizza, G. Branccaccio et A. Segre, *J. medicin. Chem.*, 9, 1966, p. 966.
(5) T. Mukaiyama et Y. Kodaira, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 39, 1966, p. 1297.
(6) C. Laffite, *Thèse*, Montpellier, 1965.
(7) M. Revel et J. Navech, Travaux non publiés.

(*Laboratoire de Chimie physique II, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des défauts ponctuels trempés dans l'or par microcalorimétrie.* Note (*) de M. **Gérard Moya** et Mlle **Lucienne Lagarde**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'énergie dégagée par des défauts bloqués après une trempe a été mesurée, dans le cas de l'or, au cours de revenus isothermes à l'aide d'un microcalorimètre à conduction. Cette énergie se trouve être fortement influencée par les traitements thermiques subis par les échantillons avant leur trempe.

Dans un métal, la mobilité des lacunes est telle qu'un brusque refroidissement est capable d'en retenir la plus grande partie en équilibre métastable. Si cette concentration en lacunes « gelées » est notable — c'est-à-dire si la température du métal juste avant la trempe est assez élevée — on peut mettre leur présence en évidence par des mesures calorimétriques. En effet, l'énergie emmagasinée à haute température sera restituée, par un revenu isotherme, lors de l'élimination des lacunes : cette énergie sera proportionnelle à la concentration en lacunes trempées [1].

Cette méthode de mesure, moins utilisée que les méthodes de résistivité, n'en fournit pas moins une des preuves les plus directes de la présence des défauts dans les métaux trempés, permettant notamment de déterminer leur énergie de formation et, à partir des cinétiques de revenu, leur énergie de migration.

1. Dispositions expérimentales. — L'expérience consiste à tremper des échantillons massifs d'or puis à les introduire dans un calorimètre différentiel de Tian-Calvet [2] pour mesurer la chaleur dégagée lors de l'élimination des lacunes.

a. Dispositif de trempe. — Les échantillons après laminage se présentent sous la forme d'une plaquette de 7/10 de millimètre d'épaisseur (L = 40 mm, l = 20 mm). Cette plaquette est alors polie mécaniquement puis rincée à l'acide nitrique et à l'eau régale.

Les échantillons sont maintenus au centre d'un four vertical par l'intermédiaire d'un fil très fin de quartz solidaire d'une ferrite placée dans le champ d'un solénoïde. Le dispositif, étanche, permet d'opérer sous vide ou sous différentes atmosphères. Par ailleurs, lorsqu'il est nécessaire de déterminer la vitesse de trempe, la chute de la ferrite en coupant un faisceau lumineux tombant sur une photodiode permet de déclancher un oscilloscope qui enregistre alors la courbe $\theta = f(t)$ donnée par un

thermocouple en chromel-alumel (Ø = 7/100 mm) soudé sur l'échantillon. Le liquide de trempe adopté est une saumure (H_2O + NaCl à 10 % en poids) maintenue à —10°C grâce à un réfrigérant. Cette saumure permet, en supprimant la couche de caléfaction, de réaliser des vitesses de trempe deux fois plus rapides que pour l'eau : les vitesses obtenues sont de l'ordre de 20 000°/s. L'échantillon récupéré est lavé et séché avec de l'alcool puis de l'éther à T_0 = — 5°C avant d'être introduit dans le calorimètre.

b. Dispositif calorimétrique. — Pour que des mesures précises soient possibles, il est indispensable que les thermogrammes obtenus dans des conditions bien définies soient reproductibles. Cela implique en particulier des plongées identiques de l'échantillon. Cette condition est réalisée par

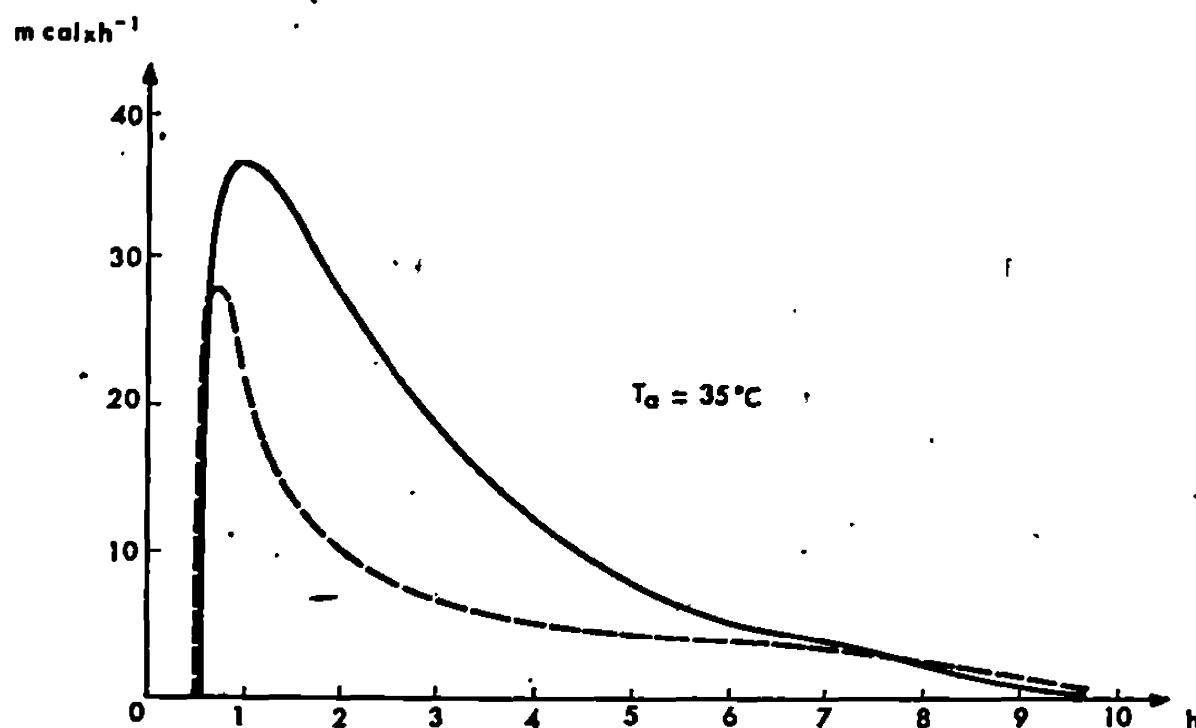


Fig. 1. — Courbes donnant le débit thermique en fonction du temps dans le cas de l'or pur.

——— après un traitement thermique sous vide;
— — après un traitement thermique à l'air.

un dispositif d'introduction automatique qui donne lieu à des échanges thermiques reproductibles entre les échantillons et la cellule laboratoire. Ces échanges thermiques se traduiront par une force électromotrice détectant uniquement deux effets :

— passage de l'échantillon de la température initiale T_0 à la température T_a du calorimètre à laquelle on désire effectuer le revenu (phénomène endothermique);

— élimination de l'énergie emmagasinée dans le métal trempé (phénomène exothermique).

Les lacunes trempées, dans le cas de l'or, sont très peu mobiles à des températures inférieures à la température ambiante. En choisissant des T_a entre 25 et 35°C, nous aurons un phénomène exothermique s'étendant sur plusieurs heures ce qui dans le cas du microcalorimètre Calvet n'est pas un inconvénient. Le phénomène endothermique n'excédant pas 1 h,

la fraction de chaleur perdue, lors du rattrapage en température de l'échantillon de T_0 à T_a, sera donc très faible. Dans tous les cas, une courbe à blanc permettra de corriger la totalité du phénomène enregistré.

2. Résultats. — Les manipulations ont été effectuées sur de l'or de deux puretés différentes : or « impur » à 99,99 % et or spectrographiquement pur provenant de la Johnson Matthey Co. à 99,999 %.

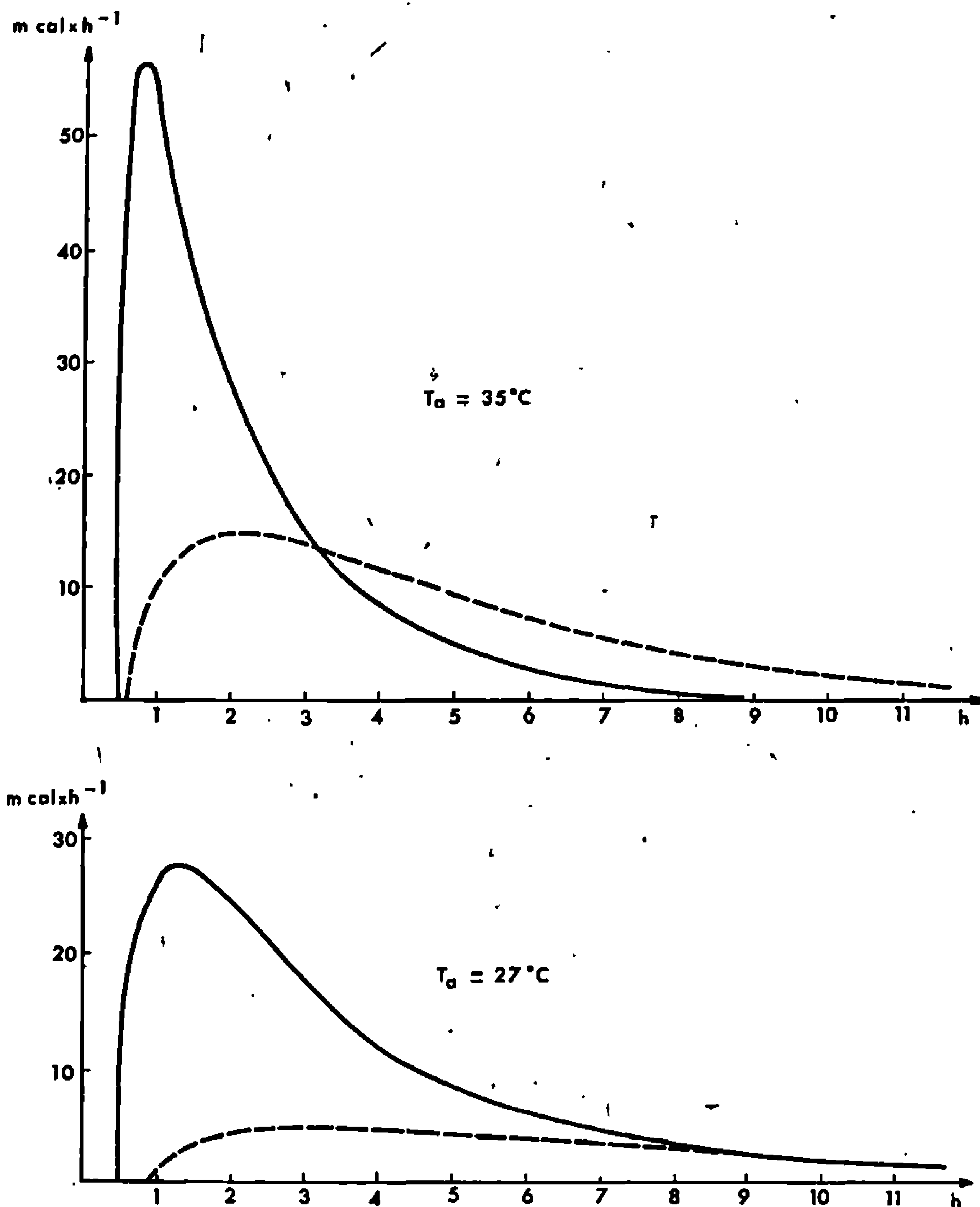


Fig. 2. — Courbes donnant le débit thermique en fonction du temps dans le cas de l'or « impur ».
——— après un traitement thermique sous vide;
— — après un traitement thermique à l'air.

— La figure 1 représente un thermogramme obtenu à $T_a = 35°C$ avec un échantillon d'or pur qui a subi un traitement préliminaire de 12 h à 1010°C suivi d'un refroidissement lent et une trempe après un chauffage de 4 h à 930°C.

La courbe en trait plein est relative à des traitements effectués sous vide, alors que celle en pointillé se rapporte à des traitements effectués dans l'air. Il apparait nettement que l'élimination des lacunes se trouve influencée

par le traitement dans l'air. Ce phénomène peut être expliqué par une solubilité non négligeable de l'oxygène à haute température (3) : les atomes dissous dans le réseau pouvant piéger une partie des lacunes durant la trempe ou aussitôt après.

— La figure 2 correspond à des essais identiques, effectués cette fois avec l'or « impur » à $T_a = 27$ et 35°C. L'influence du traitement à l'air est encore plus nette qu'avec l'or pur, en relation sans doute avec une solubilité plus importante de l'oxygène.

Par ailleurs, si l'on compare les essais effectués sous vide pour des mêmes températures de revenu ($T_a = 35$°C), on constate que les impuretés métalliques ont pour effet d'accélérer le processus de revenu. Les impuretés pourraient en effet provoquer, à coté du phénomène de nucléation homogène, un phénomène de nucléation hétérogène (4). Ces centres de nucléation supplémentaires favoriseraient, lors de la formation des amas, l'élimination des lacunes en diminuant le nombre de sauts nécessaires à leur annihilation.

Il faut noter enfin qu'un traitement sous vide d'un échantillon « impur » précédemment traité dans l'air donne des courbes d'allure comparable à celles obtenues avec de l'or pur. Tout se passe donc comme si le traitement à l'air avait effectivement purifié le métal (5).

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) W. DE SORBO, *Phys. Rev. Lett.*, 1, n° 7, 1958, p. 238; *Phys. Rev.*, 117, n° 15, 1960, p. 444; V. A. PERVAKOV et V. I. KHOTKEVICH, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 134, n° 6, 1960, p. 1328.

(2) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.

(3) D. JEANNOTTE et E. S. MACHLIN, *Phil. Mag.*, 3, 1963, p. 1835.

(4) A. YTTERHUS et R. W. BALLUFFI, *Phil. Mag.*, 11, n° 112, 1965, p. 707.

(5) A. YTTERHUS, R. W. BALLUFFI, J. S. KOEHLER et R. W. SIEGEL, *Phil. Mag.*, 10, n° 103, 1964, p. 169.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diagramme de phase du baryum sous très haute pression.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Bastide**, Mlle **Christiane Susse** et M. **Raymond Epain**, présentée par M. René Lucas.

Le diagramme P-T du baryum a été exploré entre 60 et 100 kb par analyse thermique différentielle. On délimite principalement le domaine d'existence de la forme Ba II par la courbe de fusion (maximum à T = 525°C et P = 75 kb), la frontière de phases Ba I-II (pente = +0,017 kb/°C) et une seconde frontière entre la variété Ba II et une troisième forme encore inconnue. On localise ainsi à la jonction de ces différentes frontières deux points triples, respectivement à 500°C — 67 kb et 380°C — 85 kb.

Depuis les travaux de Bridgman (1952) [1], un certain nombre d'auteurs [[2] à [12]] se sont attachés à déterminer le diagramme de phase du baryum sous pression. Leurs différents résultats sont consignés dans la figure 1.

Le but du présent travail est principalement de combler une partie de la lacune qui apparaît sur le diagramme de la figure 1, entre les domaines de pression 0-65 et 144-400 kb et en particulier de déterminer si la courbe de fusion de Ba II, jusqu'à présent totalement inconnue, est compatible avec l'hypothèse émise par Stager et Drickamer [6] selon laquelle la transformation de phase à 144 kb serait due à la fusion.

L'appareil haute pression que nous avons utilisé est du type « belt », à pistons profilés [[13], [14]] et permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 100 kb. Nous avons mis au point une cellule haute pression destinée au repérage des températures de fusion sous pression par analyse thermique différentielle. L'échantillon est contenu dans une capsule étanche en téflon. Les thermocouples utilisés sont en platine/platine-rhodium (10%).

La technique utilisée s'est avérée suffisamment sensible pour permettre aussi la détection de transformations de phase à l'état solide. La fusion du baryum (en provenance des Établissements Billault : 99,5 %) se manifeste par l'apparition d'un pic endotherme très prononcé sur la courbe $\Delta T = f(t)$ et d'une discontinuité sur la courbe $T = f(t)$ que nous avons enregistrée simultanément. Nous avons pu aussi repérer sur la courbe ΔT la transition I-II du baryum (c.c → h.c.), à la fois au cours d'une compression isotherme à 100°C et au cours d'un chauffage isobare à 65 kb. La droite qui joint les deux points expérimentaux (frontière I-II) a une pente (+ 0,017 kb/°C), dont le signe et la grandeur sont en bon accord avec la plupart des résultats mentionnés précédemment [[5], [8], [9], [12]]. La figure 2 donne le diagramme P-T du baryum que nous avons obtenu entre 65 et 100 kb.

Compte tenu de l'effet différent de la pression sur la f. é. m. des thermocouples platine/platine rhodium (10 %) et chromel/alumel ([15]), le point de fusion à 65 kb que nous repérons à l'aide d'un couple platine/platine rhodié est, aux erreurs de mesure près, le même que celui trouvé par Jayaraman et coll. ([5]) qui ont utilisé un couple chromel/àlumel. Ceci

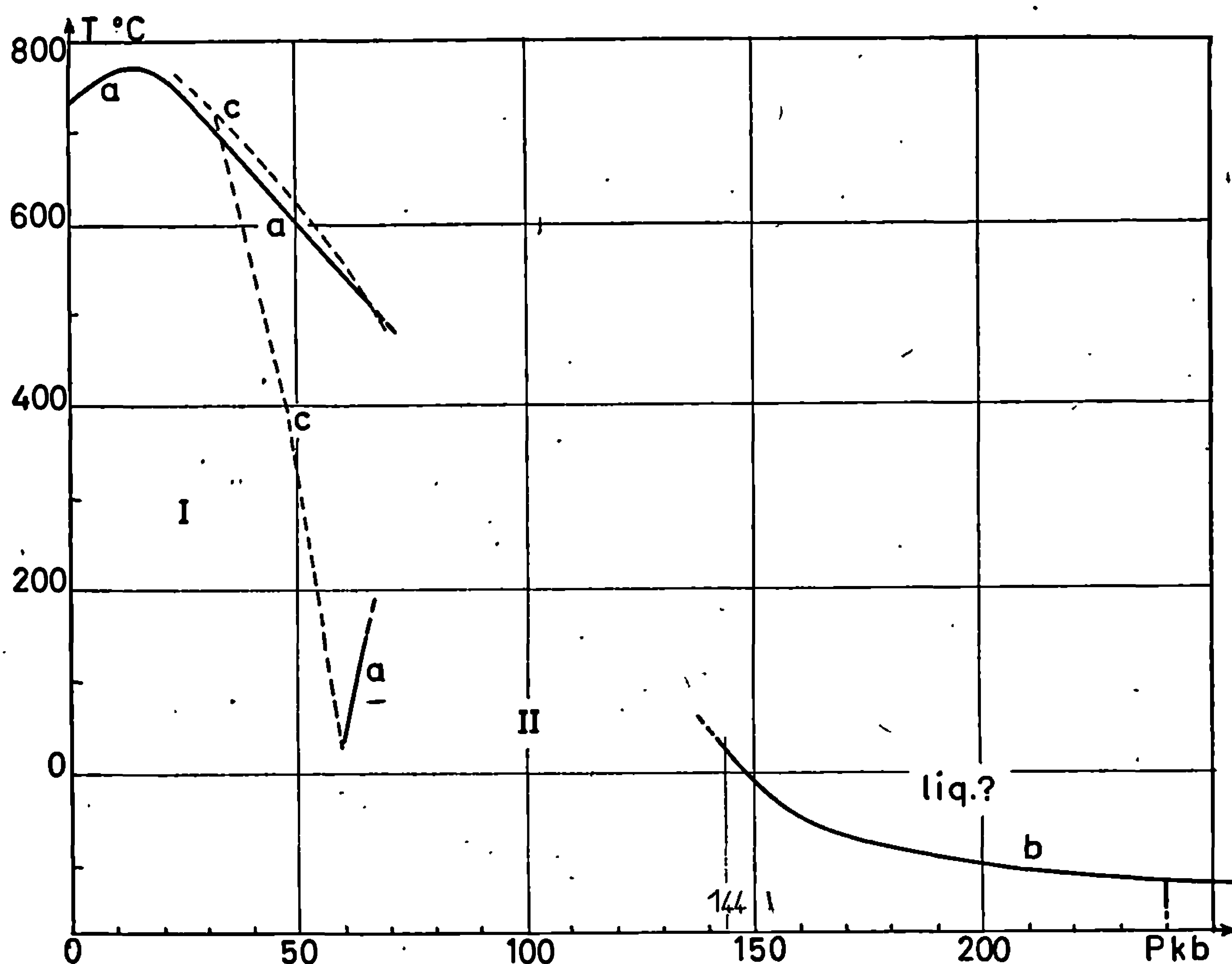


Fig. 1. — Diagramme de phase du baryum.
(*a*) Jayaraman et coll. ([5]); (*b*) Drickamer et coll. [([2]), ([6])]; (*c*) Deaton et Bowen ([7]).

permet de raccorder valablement nos résultats à ceux de ces auteurs. La courbe de fusion présente un second maximum pour $T = 525°C$ et $P = 75$ kb (fusion de la forme Ba II). Nous localisons ainsi un point triple à l'intersection des frontières Ba I-II, fusion de Ba I et fusion de Ba II à $T = 500°C$ et $P = 67$ kb. La température de fusion de la forme II diminue ensuite assez rapidement pour $P > 75$ kb. Deux arguments sont alors en faveur de l'existence d'un second point triple : la remontée brusque de la température de fusion pour des pressions supérieures à 85 kb et la mise en évidence d'un signal A. T. D. (étalé de 83 à 86 kb pour $T = 100°C$) de même nature, semble-t-il, que celui que nous observons entre 59 et 65 kb pour la transformation I-II. On peut donc avancer l'existence d'une seconde frontière de phase à l'état solide, limitant

ainsi le domaine d'existence de la forme Ba II. Le point triple correspondant se situe alors à T = 380°C et P = 85 kb.

La précision des mesures de températures (abstraction faite de l'effet de la pression sur les thermocouples) est de ± 1°C sur la courbe de fusion. L'hystérésis de la transition Ba I-II au voisinage de 400°C est d'environ 10°C.

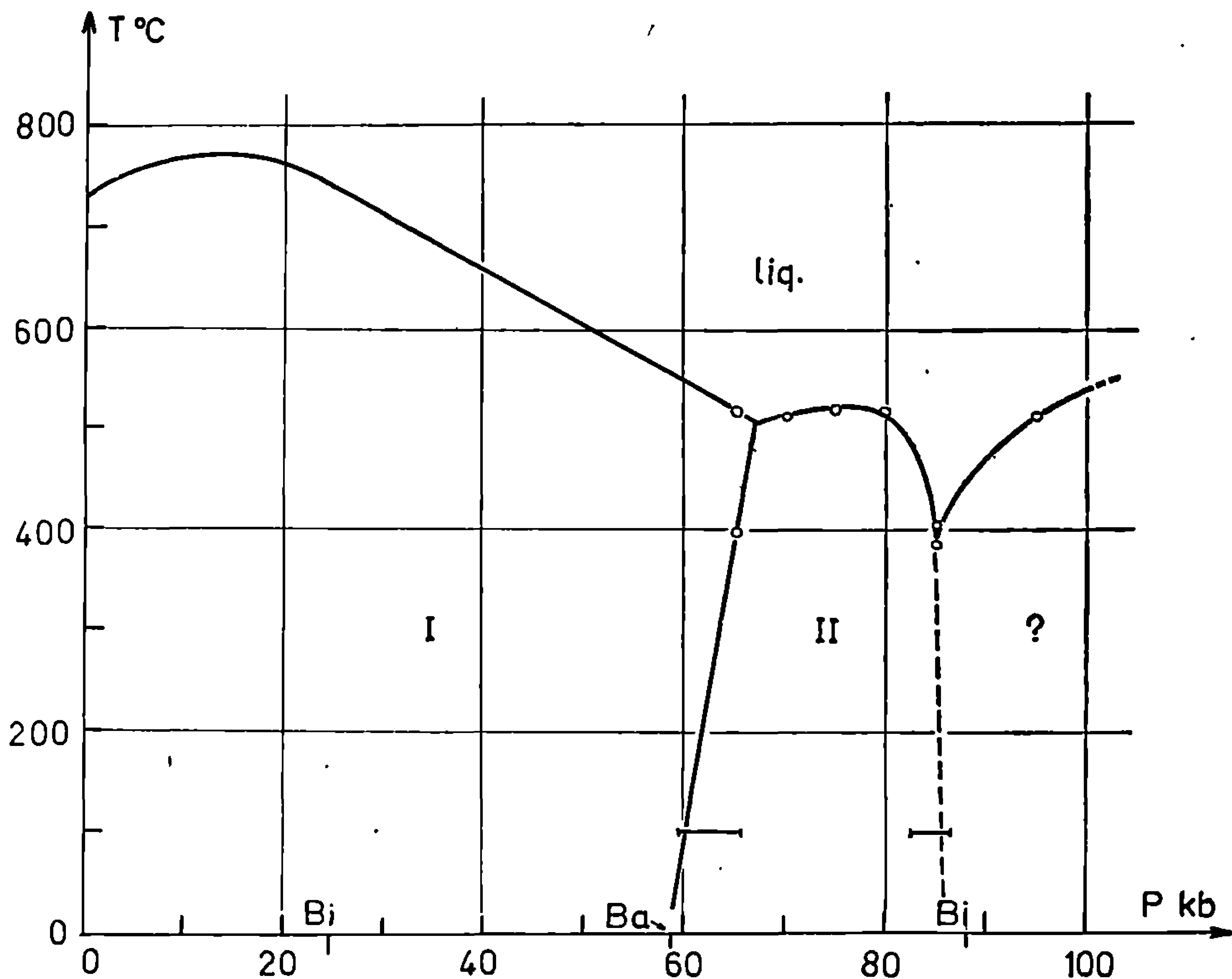


Fig. 2. — Diagramme de phase du baryum : notre travail.

La précision des mesures de pressions est estimée à ± 2 kb, sans tenir compte d'un réajustement éventuel de l'échelle de pressions adoptée.

En conclusion, nous pouvons d'ores et déjà affirmer qu'il n'est pas possible de joindre directement la courbe de fusion de Jayaraman et coll. (5) à la frontière obtenue, à des pressions supérieures à 144 kb, par Balchan et Drickamer (2). Bien que l'on ne puisse se prononcer définitivement tant que la liaison avec les travaux de ces derniers auteurs n'est pas faite, il semble peu probable que le baryum soit liquide, à température ordinaire, à des pressions supérieures à 144 kb. Bien entendu, la forme cristalline de la troisième variété polymorphique du baryum sous très haute pression reste à préciser.

Enfin, la forme du diagramme de phase que nous obtenons laisserait supposer un comportement du baryum sous pression ressemblant à celui

du césium. Nous rejoignons en ce sens les conclusions de Jayaraman et coll. ([5]). Si l'on se réfère à la classification de Mendeleev, il existerait donc, tout au moins pour ces éléments, une analogie « en ligne » ($Cs = 6s^1$, $Ba = 6s^2$ pour les couches électroniques externes) plutôt qu' « en colonne », comme le suggère Evdokimova ([16]) dans sa revue des diagrammes P-T des éléments.

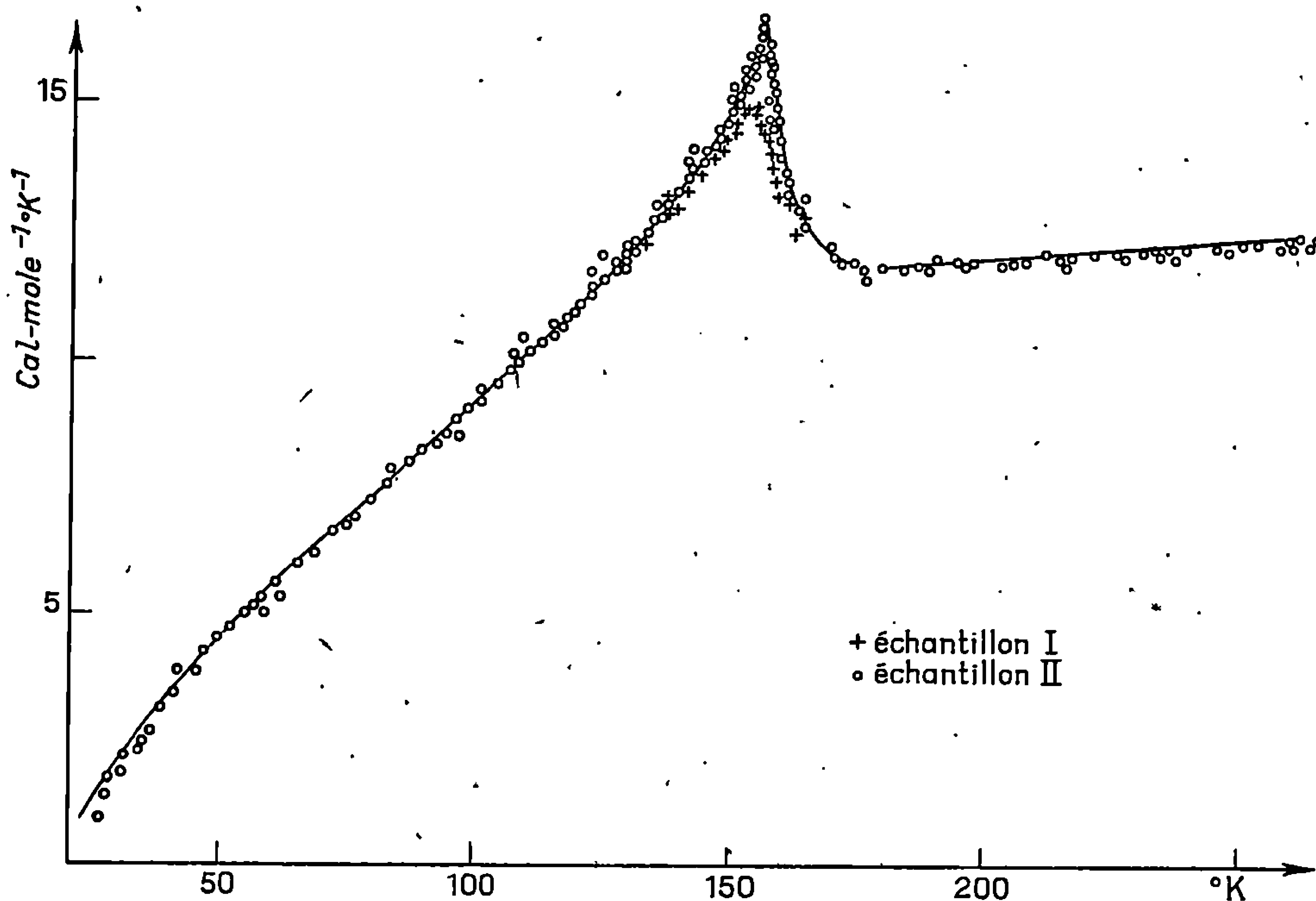
(*) Séance du 30 septembre 1968.

([1]) P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad. Arts. Sc.*, 81, n° 4, 1952, p. 166.
([2]) A. S. BALCHAN et H. G. DRICKAMER, *Rev. Sc. Inst.*, 32, n° 3, 1961, p. 308.
([3]) G. C. KENNEDY et P. N. LAMORI, *Prog. in Very High Pressure Research*, ed. by BUNDY, HIBBARD STRONG, J. Wiley and Sons, 1961, p. 304.
([4]) J. D. BARNETT, R. B. BENNION et H. T. HALL, *Science*, 141, n° 358, 1963, p. 534.
([5]) A. JAYARAMAN, W. KLEMENT Jr et G. C. KENNEDY, *Phys. Rev. Lett.*, 10, n° 9, 1963, p. 387.
([6]) R. A. STAGER et H. G. DRICKAMER, *Phys. Rev.*, 132, n° 1, 1963, p. 124.
([7]) B. C. DEATON et D. E. BOWEN, *Appl. Phys. Lett.*, 4, n° 6, 1964, p. 97.
([8]) C. SUSSE et R. EPAIN, *J. Chim. Phys.*, n°s 11-12, 1966, p. 1580.
([9]) B. P. TCHOUZAGOULOFF, E. M. FEKLITCHEFF, Y. A. KALACHNIKOFF et L. F. VERESCHAGIN, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 163, n° 6, 1965, p. 1437.
([10]) R. N. JEFFERY, J. D. BARNETT, H. B. VANFLETT et H. T. HALL, *J. Appl. Phys.*, 37, n° 8, 1966, p. 3172.
([11]) L. F. VERESCHAGIN, E. V. ZUBOVA, I. P. BUIMOVA et K. P. BURDINA, *Sov. Phys. Dokl.*, 11, n° 7, 1967, p. 585.
([12]) J. C. HAYGARTH, I. C. GETTING et G. C. KENNEDY, *J. Appl. Phys.*, 38, n° 12, 1967, p. 4557.
([13]) H. T. HALL, *Rev. Sc. Inst.*, 31, 1960, p. 125.
([14]) C. SUSSE, R. EPAIN et B. VODAR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4513.
([15]) R. E. HANNEMAN et H. M. STRONG, General Electric Report, R. L. 4033 X, 1965.
([16]) V. V. EVDOKIMOVA, *Sov. Phys.*, U. S. P., 9, n° 1, 1966, p. 54.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

THERMOCHIMIE. — *Détermination de la température de Néel du sulfure de manganèse par mesure calorimétrique de la capacité calorifique molaire dans le domaine* 20-300°K. Note (*) de MM. **Jean Bousquet, Michel Diot** et **Marc Roubin**, transmise par M. Marcel Prettre.

La détermination de la température de Néel T_N, du sulfure de manganèse MnS (structure type NaCl) a fait l'objet de nombreux travaux [(1) à (4)]. La disparité des valeurs obtenues provient de la différence entre les échantillons étudiés; aussi, dans le cadre d'une étude plus générale de cette substance, nous a-t-il semblé nécessaire d'effectuer la détermination de T_N sur nos propres produits.



Nous utiliserons deux types de sulfure de manganèse provenant de synthèses totalement différentes.

L'échantillon I a été préparé par voie sèche à partir de carbonate de manganèse et de soufre. La purification comprend deux étapes : Après réaction, le tube laboratoire est mis sous un vide dynamique de 10^{-3} torr, et la température est élevée jusqu'à 800°C pendant 20 h; le produit est ensuite soumis à une sublimation sous vide secondaire (10^{-5}-10^{-6} torr) à une température de 1300°C pendant 48 h.

L'échantillon II a été préparé, par action à 800°C d'un mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène, sur du chlorure de manganèse.

L'analyse spectrale des deux composés donne deux diagrammes parfaitement identiques. Seule, l'analyse chimique, met en évidence une différence de constitution. Les échantillons répondraient à une formule du type : (I) $MnS_{1,07}$; (II) $MnS_{0,98}$.

Le calorimètre utilisé est du type adiabatique, et permet de couvrir un domaine de température de 5 à 300°K. Sa description a fait l'objet d'un précédent travail ([5]). Notons seulement que suivant le domaine de température, nous utilisons comme moyen de détection : 5-100°K : une sonde germanium; 20-300°K : une résistance de platine; 100-300°K : un thermocouple Au-2,1 % Co-manganèse.

L'échantillon est suspendu dans le calorimètre, au moyen de fil de nylon de 3/100e. La capacité calorifique de la cellule vide a été déterminée préalablement. Elle représente de 5 à 20 % de la valeur totale, suivant le domaine de température considéré.

Les valeurs de la capacité calorifique molaire en fonction de la température, sont portées sur la figure. La température de Néel ainsi déterminée apparaît pratiquement identique pour les deux échantillons :

$$T_N\,(I) = 156 \pm 0,5\,°K,$$
$$T_N\,(II) = 154 \pm 0,5\,°K.$$

Le tableau suivant nous permet de comparer nos valeurs avec celles de la littérature.

	(a).	T_N (°K).
Squire..................	([1])	145
Bizette..................	([2])	165
Banewicz................	([3])	154
Huffman.................	([4])	152
Nos valeurs.............	–	156 / 154

(a) Références bibliographiques.

Bien que l'analyse chimique ait révélé une différence de teneur en soufre pour les deux échantillons, la valeur de la température de Néel est pratiquement la même.

(*) Séance du 9 septembre 1968.

([1]) C. F. Squire, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 922.
([2]) H. Bizette, *Ann. Phys.*, (12), 1, 1946, p. 295.
([3]) J. J. Banewicz et R. Lindsay, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 318.
([4]) D. R. Huffman et R. L. Wild, *Phys. Rev.*, 148, 1966, p. 526.
([5]) M. Diot, *D. E. A. Chimie structurale*, Faculté des Sciences de Lyon.

(*Laboratoire de Chimie minérale, associé au C. N. R. S.,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des propriétés électrocatalytiques d'une électrode de chélate métallique à champ complexant faible : l'acétylacétonate de cuivre.* Note (*) de MM. **Michel Savy**, **Benjamin Schreiber** et **Gérard Magner**, présentée par M. Georges Champetier.

La comparaison de certaines propriétés électrocatalytiques entre électrodes de chélates à champs complexants d'intensité différente et avec le métal apparenté, a montré que la chélation augmente fortement l'activité de l'électrode, l'influence de l'intensité du champ complexant n'intervenant que faiblement.

Il a été montré précédemment ([1]) que l'oxydation électrochimique de l'hydrogène sur une électrode de chélate à fort champ complexant, la phtalocyanine de cuivre, est possible. La présente Note décrit, en comparaison, les propriétés analogues d'un chélate à champ complexant faible : l'acétylacétonate de cuivre sur électrode-support en cuivre.

A la différence des électrodes de phtalocyanine de cuivre étudiées dans la Note précédente ([1]), le chélate à faible champ complexant (l'acétylacétonate de cuivre) n'a pas été déposé par évaporation thermique sous vide sur un support d'or, mais a été formé directement sur du cuivre et aux dépens de celui-ci ([2]), ce qui assure une liaison chélate-métal parfaite. Pour réaliser une telle électrode, nous avons mis au point une méthode électrochimique de formation de la couche de chélate aux dépens du métal support. L'électrode est utilisée comme anode dans un bain constitué par le chélatant, l'acétylacétone, auquel on ajoute environ 0,5 % de HNO_3 pur, $d = 1,33$, afin de le rendre conducteur. La solution est saturée d'acétylacétonate de cuivre pour éviter la redissolution de la couche du chélate formée sur l'électrode. Cette couche se forme sur l'anode de cuivre en deux étapes, d'abord formation de $Cu(NO_3)_2$, puis transformation spontanée de celui-ci en acétylacétonate de cuivre insoluble. Le potentiel appliqué aux électrodes est de l'ordre de 80 V pour un courant d'une trentaine de milliampères.

La mesure de la résistivité de l'électrode *sèche* d'acétylacétonate de cuivre sur cuivre métal donne des valeurs élevées de l'ordre de 2,3 à $2,8.10^{13}\,\Omega$-cm suivant les électrodes (d'ailleurs voisines de celles obtenues par certains auteurs ([3]) pour la β-phtalocyanine non métallique). Malgré cette forte résistivité à l'état sec, ces électrodes possèdent une activité électrochimique spécifique.

En raison de la faible valeur de son champ complexant, l'acétylacétonate de cuivre est très instable dans les milieux de pH différent de 7; d'autre part, il subit une très légère hydrolyse dans la plupart des milieux aqueux. Des essais ont montré que, dans ces conditions, l'on ne pouvait obtenir des résultats comparatifs corrects entre électrodes de cuivre métal, électrodes d'acétylacétonate de cuivre sur support de cuivre métal et

électrodes de phtalocyanine de cuivre sur support de cuivre, qu'en utilisant comme électrolyte de référence une solution aqueuse saturée d'acétylacétonate de cuivre.

La figure 1 montre les résultats obtenus pour l'oxydation électrochimique de l'hydrogène dans cet électrolyte sur les trois sortes d'électrodes citées.

On remarque que malgré leur résistance à sec très élevée, les électrodes de chélates sont plus actives que l'électrode du métal apparenté non

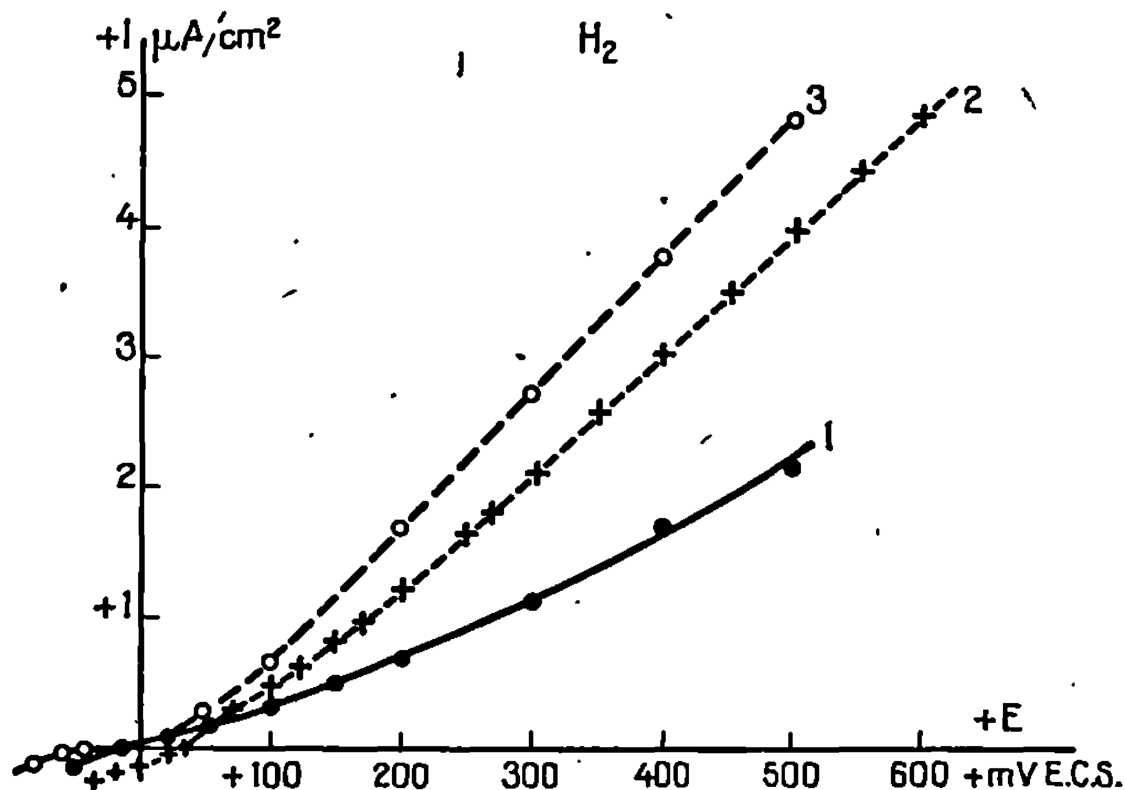


Fig. 1. — Oxydation anodique de l'hydrogène sur différentes électrodes.
Électrolyte : solution saturée d'acétylacétonate de cuivre dans l'eau; pH 6,5.
Électrodes : courbes 1, cuivre métal;
courbe 2, acétylacétonate de cuivre sur cuivre;
courbe 3, phtalocyanine de cuivre sur cuivre.

chélaté. Dans le cas particulier étudié ici, on voit, en outre, que deux chélates à champs complexants de même symétrie (plan carré) [(4) (5)], mais d'intensité différente, possèdent approximativement la même activité électrocatalytique.

Quelques essais en vue de déterminer l'électroactivité de ces électrodes envers l'oxygène (réaction de réduction) ont été également effectués. La figure 2 montre que même dans les meilleures conditions de stabilité envers le milieu d'électrolyte (solution aqueuse saturée d'acétylacétonate de cuivre), l'électrode d'acétylacétonate de cuivre se détruit au contact de l'oxygène et que son électroactivité retombe alors à celle du métal-support, le cuivre.

Cependant, ici encore, le chélate qui reste stable sous ces conditions, grâce à son champ complexant plus fort, la phtalocyanine de cuivre, possède une électroactivité supérieure à celle du métal seul.

Dans le cas des composés du cuivre, tout au moins, les conclusions suivantes peuvent être déduites de ces résultats :

1° Les électrodes chélatées possèdent une activité électrocatalytique plus grande que celle du métal apparenté, aussi bien en ce qui concerne l'hydrogène que l'oxygène.

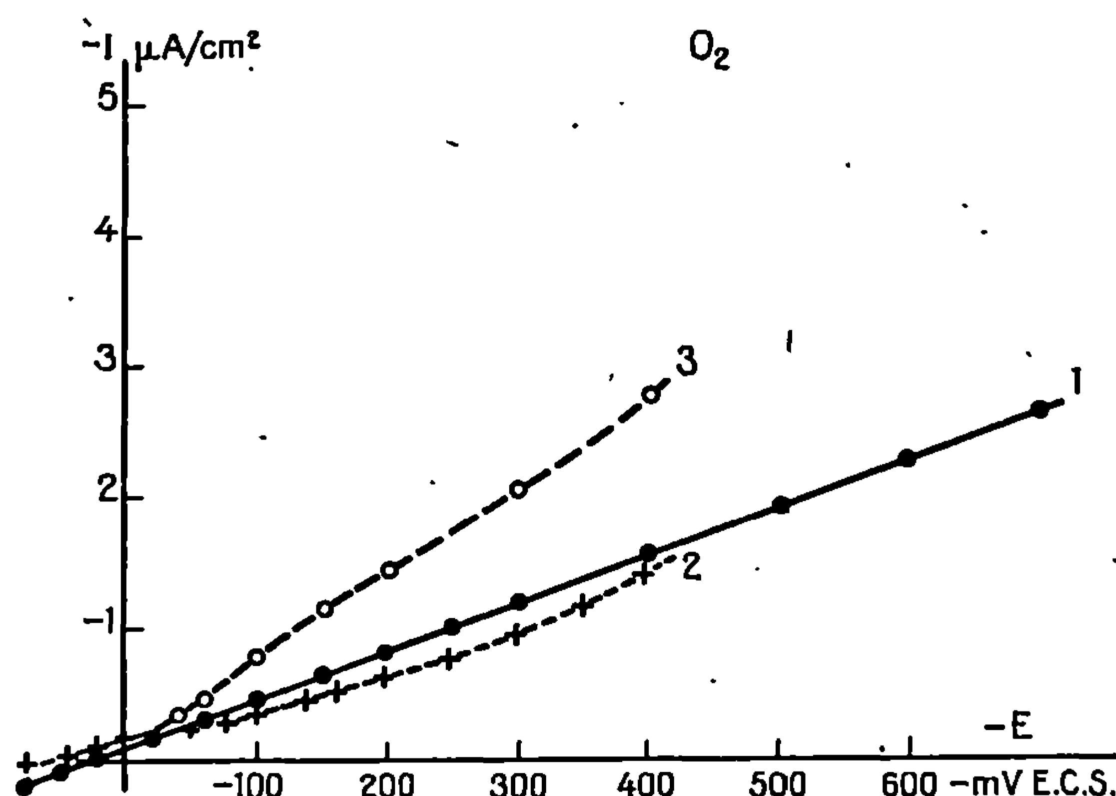


Fig. 2. — Réduction cathodique de l'oxygène sur différentes électrodes. Électrolyte et électrodes identiques à ceux de la figure 1.

2° Pour un champ complexant, de symétrie donnée, l'intensité de ce champ (du moins en ce qui concerne les chélates étudiés) ne semble pas influencer très sensiblement l'activité électrochimique.

3° Au cours de certaines réactions électrochimiques, par exemple au cours de l'oxydation de l'hydrogène sur l'électrode de chélate, la résistivité de celle-ci est abaissée d'un facteur au moins égal à 10^8.

Ce phénomène peut être interprété par la théorie de l'injection de porteurs de charges [(6), (7)] dont par ailleurs (1) nous avons montré la très faible durée de vie dans les composés chélatés.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) M. Bonnemay, C. Lamy et M. Savy, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 879.
(2) S. Barnatt, R. G. Charles et L. W. Littau, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 763.
(3) C. Y. Liang et E. G. Scalco, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 779.
(4) E. G. Cox et K. C. Webster, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 731.
(5) R. B. Roof, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 781.
(6) W. Mehl et J. M. Hale, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 6, P. Delahay, Interscience, 1967.
(7) F. Lohmann et W. Mehl, *Ber. Bunseng*, 71, n° 5, 1967, p. 493.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.*,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

PHOTOCHIMIE. — *Réactivité photochimique de la pyridine excitée dans la bande d'absorption n-π.* Note (*) de M. **Jacques Joussot-Dubien** et Mlle **Josette Houdard**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La photolyse de la pyridine en solution aqueuse est une réaction mettant en jeu l'état singulet $n\pi$. L'aldéhyde énamine obtenue à un pK égal à 3,9 à 5°C. C'est un produit instable qui perd facilement de l'ammoniac pour donner l'aldéhyde glutaconique dont le pK_a est 6,0 à température ambiante, 22°C.

Dans une Communication préliminaire ([1]), nous avons signalé que la pyridine en solution aqueuse diluée, neutre ou légèrement basique, éclairée dans la première bande d'absorption à 254 nm, est rapidement transformée en un produit présentant une forte bande d'absorption non structurée à la limite du visible et de l'ultraviolet et dont le maximum est à 365 nm. Ce produit redonne la pyridine initiale à l'obscurité. En milieu légèrement acide, la photolyse conduit à un photoproduit absorbant à 306 et 220 nm, mais la réaction n'est pas renversable dans le noir.

Nous avons mesuré le rendement quantique initial de la réaction photochimique en fonction du pH dans des solutions contenant un mélange tampon pour limiter les variations de pH au eours des irradiations. Les intensités lumineuses ont été mesurées à l'aide d'une thermopile « Hilger et Watt » FT 16. Les résultats sont portés sur la figure ci-contre.

La variation brusque du rendement quantique a lieu au pH qui correspond à la valeur du pK_a de la pyridine dans son état fondamental. Aucun changement n'apparaît dans la région où l'on attend le pK_a des premiers états excités ([5]).

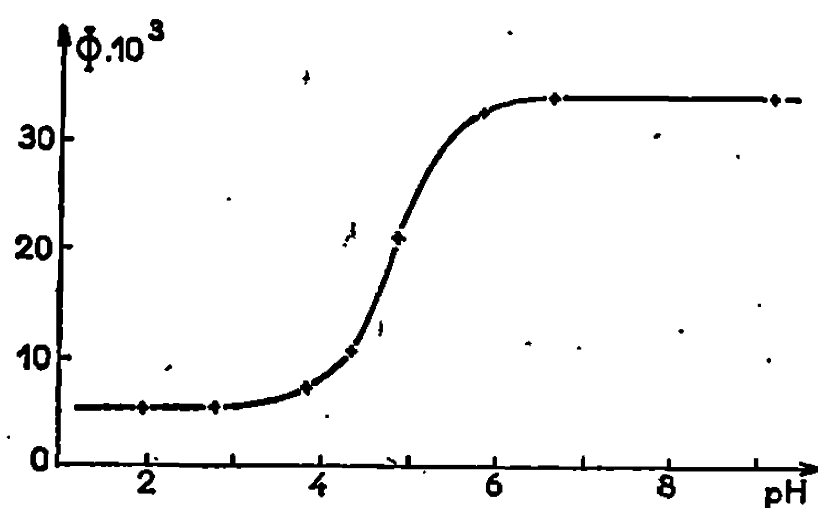
Les résultats que nous avons obtenus s'interprètent facilement si l'on suppose que l'acte primaire photochimique met en jeu les électrons *n* non appariés de l'atome d'azote du cycle. Ceci est confirmé par le fait que la pyridine oxyde et l'ion méthyl-N-pyridinium, dans lesquels les électrons *n* sont engagés dans une liaison, ne donnent lieu à aucune réaction photochimique analogue à celle que nous venons de décrire. La pyridine oxyde et encore plus nettement l'iodure de méthyl-pyridinium sont très sensibles à la lumière, mais aucun produit nouveau n'apparaît présentant une bande d'absorption au-dessus de 220 nm, même après la photolyse complète des produits initiaux.

Nous avons trouvé, par ailleurs, que le produit primaire de la photoréduction, qui redonne la pyridine à l'obscurité est instable en milieu acide ou fortement basique. Il perd quantitativement de l'ammoniac pour donner un nouveau produit dont le maximum d'absorption est à 362,5 nm en milieu neutre et basique et 306 nm en solution acide.

Nous sommes maintenant en mesure de proposer un schéma réactionnel beaucoup plus élaboré que le précédent (1).

L'oxygène n'a apparemment aucun effet sur la vitesse de la réaction photochimique. On sait par ailleurs qu'il est très difficile de peupler l'état triplet de la pyridine, même dans les conditions les plus favorables. On peut ainsi écarter l'état triplet comme état excité réactif (2).

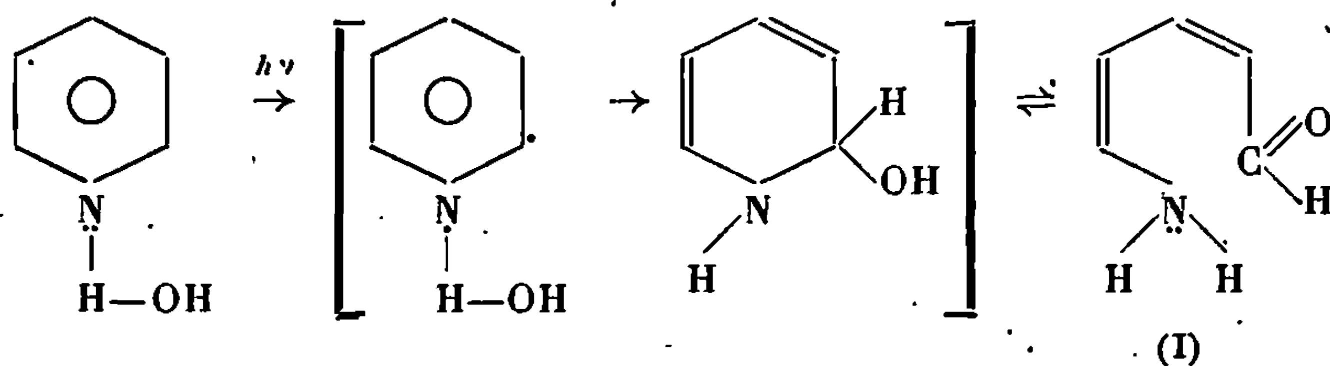
Nous attribuons l'acte primaire photochimique à la réaction d'une molécule de pyridine dans son état excité singulet le plus bas avec les molécules d'eau environnantes. En solution aqueuse neutre ou basique, l'état excité singulet le plus bas de la pyridine est un état n-π. L'électron n promu dans un état π diminue la densité électronique autour de l'atome



Variation du rendement quantique Φ en fonction du pH des solutions aqueuses de la pyridine.

d'azote et l'augmente au voisinage des atomes de carbone du cycle, notamment ceux en position 2 et 5.

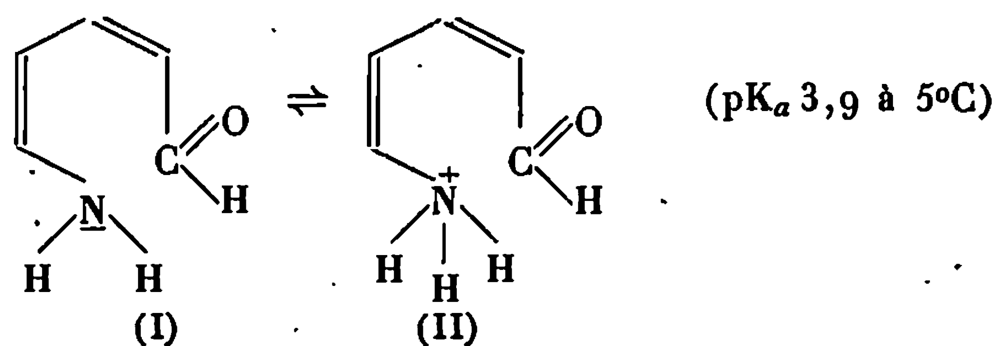
Sachant que l'atome d'azote forme une liaison hydrogène forte avec une molécule d'eau [(3), (4)], nous proposons le mécanisme suivant pour rendre compte de l'effet primaire du rayonnement sur la pyridine en solution aqueuse :



Le produit (I) est celui que nous avons appelé P 360 précédemment et dont le maximum d'absorption est à 365 nm.

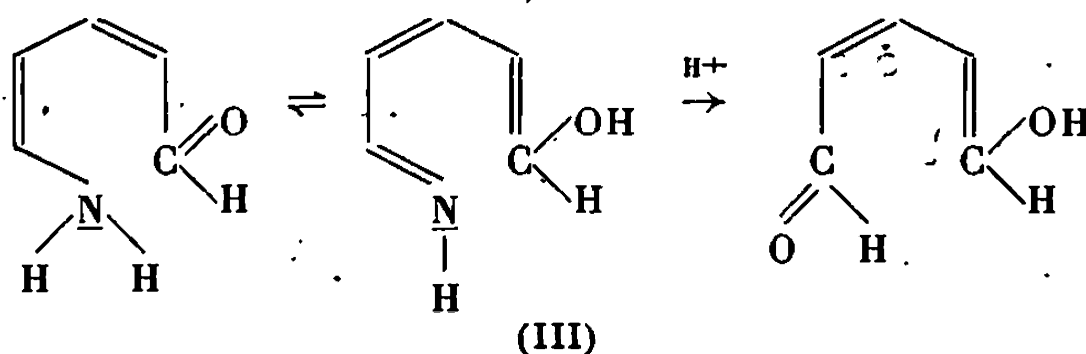
Les groupes accepteurs d'électrons tels que le groupe nitrile, substitués sur le noyau pyridinique, inhibent la réaction. Par contre, les groupes donneurs d'électrons, le groupe méthoxy par exemple, la facilitent.

Le produit (I) donne lieu à l'équilibre acide-base suivant :

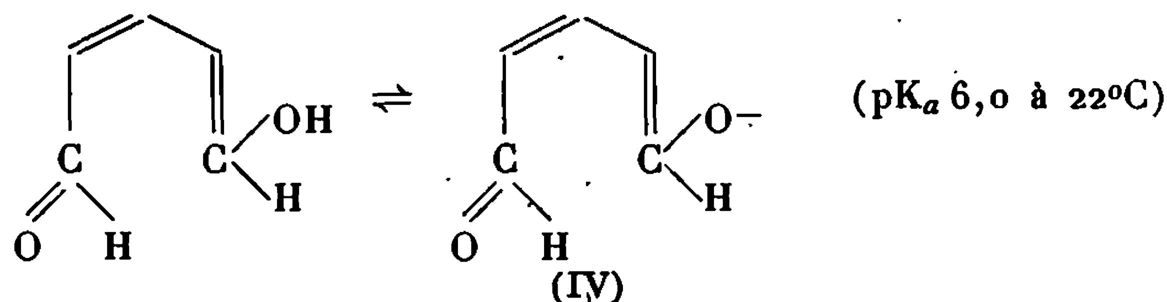


difficile à mettre en évidence car ces composés sont très instables en milieu acide. Le produit (II) a une bande d'absorption dont le maximum est à 340 nm.

En milieu acide, l'énamine perd de l'ammoniac pour donner l'aldéhyde glutaconique (III) :



dont le maximum d'absorption est à 306 nm. Le composé (III), contrairement à ce que nous pensions initialement ([1]), ne redonne pas le produit (I) lorsqu'on neutralise la solution, mais une forme basique de l'aldéhyde, le produit (IV) :



dont le maximum d'absorption est à 362,5 nm, donc très voisin de celui du produit (I).

Ces résultats, que nous avons obtenus par voie photochimique, sont en bon accord avec ceux trouvés par Schwarzenbach et Lutz [([6]), ([7]), ([8])] sur l'aldéhyde glutaconique préparé par voie chimique.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

([1]) J. Joussot-Dubien et J. Houdard, *Tetrahedron Letters*, 44, 1967, p. 4389.
([2]) J. Lemaire, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 612.
([3]) B. Brun, R. Gaufres, J. Rouvière et J. Salviniem, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 119.
([4]) W. Adam, A. Grimison, R. Hoffmann et Zuazaga de Ortiz, *Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1509.
([5]) N. Tyutyulkov, F. Fratev et D. Petkov, *Theoret. Acta*, 8, 1967, p. 236.
([6]) G. Schwarzenbach et K. Lutz, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 1155.
([7]) G. Schwarzenbach, K. Lutz et Feder, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 579.
([8]) Baumgarten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 57, 1624, p. 1924.

(Faculté des Sciences de Bordeaux,
Département de Chimie physique,
Talence, Gironde.)

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Sur la précipitation, par refroidissement, des inclusions dans une solution liquide fer-silicium-oxygène.* Note (*) de MM. **Krister Torssell**, **Christian Gatellier** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

La précipitation d'inclusions, par refroidissement d'un alliage liquide fer-silicium-oxygène, a été étudiée par mesure électrochimique de l'activité de l'oxygène et par comptage d'inclusions sur échantillons prélevés par aspiration. Les résultats obtenus montrent l'absence de sursaturation en oxygène. La formation de ces inclusions ne peut donc s'expliquer que par un mécanisme de germination hétérogène.

Les théories classiques relatives à la germination (1) d'une nouvelle phase dans un milieu liquide montrent qu'il est nécessaire de disposer d'une sursaturation importante en éléments dissous pour que la germination soit homogène. Dans le cas d'une germination hétérogène, c'est-à-dire d'une précipitation sur une phase déjà existante, cette sursaturation peut être beaucoup moins sensible.

La germination des produits de désoxydation du fer liquide a été étudiée par de nombreux auteurs, à l'aide de méthodes indirectes, notamment von Bogdandy, Meyer et Stranski (2) (diffusion simultanée et convergente de l'oxygène et du désoxydant), Turpin et Elliott (3) (trempe avec ou sans chute de température préalable à l'état liquide).

Le présent travail a pour objet l'étude directe de la précipitation des inclusions d'oxyde au cours du refroidissement d'un alliage fer-silicium-oxygène liquide grâce à une pile de concentration en oxygène.

Les expériences consistent à mettre en équilibre à une température de l'ordre de 1650°C un bain de fer contenant du silicium (0,15-0,25 %) et de l'oxygène (0,015-0,020 %), puis à le refroidir à raison de 60 à 100°C/mn jusqu'à 1550°C, ce qui entraîne soit une sursaturation, soit une précipitation d'oxyde.

La constante d'équilibre de la réaction

$$[\mathrm{Si}]_{\mathrm{Fe}} + 2\,[\mathrm{O}]_{\mathrm{Fe}} = (\mathrm{SiO_2})$$

est



$$\mathrm{K} = \frac{a_{\mathrm{SiO_2}}}{a_{\mathrm{Si}}\,a_{\mathrm{O}}^2},$$

inversement proportionnelle à la constante de désoxydation

$$\mathrm{K'} = [\%\ \mathrm{Si}]_{\mathrm{Fe}}\,[\%\ \mathrm{O}]_{\mathrm{Fe}}^2$$

et dépend fortement de la température

$$\Delta G = -\mathrm{RT}\ln \mathrm{K} = -142\,000 + 55{,}00\ \mathrm{T}, \quad \text{d'après (4)}.$$

Les essais ont été effectués dans un four à induction sous atmosphère d'argon purifié (la pression partielle d'oxygène dans le gaz, contrôlée à

l'aide d'une cellule électrochimique, est inférieure à celle qui serait en équilibre avec l'oxygène en solution dans le fer). La température du bain est contrôlée à l'aide d'un couple thermoélectrique Pt-Rh (10 %) - Pt-Rh (40 %) placé dans une gaine au sein du métal liquide. L'activité thermodynamique en oxygène du bain est suivie en continu à l'aide d'une cellule électrochimique à électrolyte solide analogue à celle précédemment décrite ([3]).

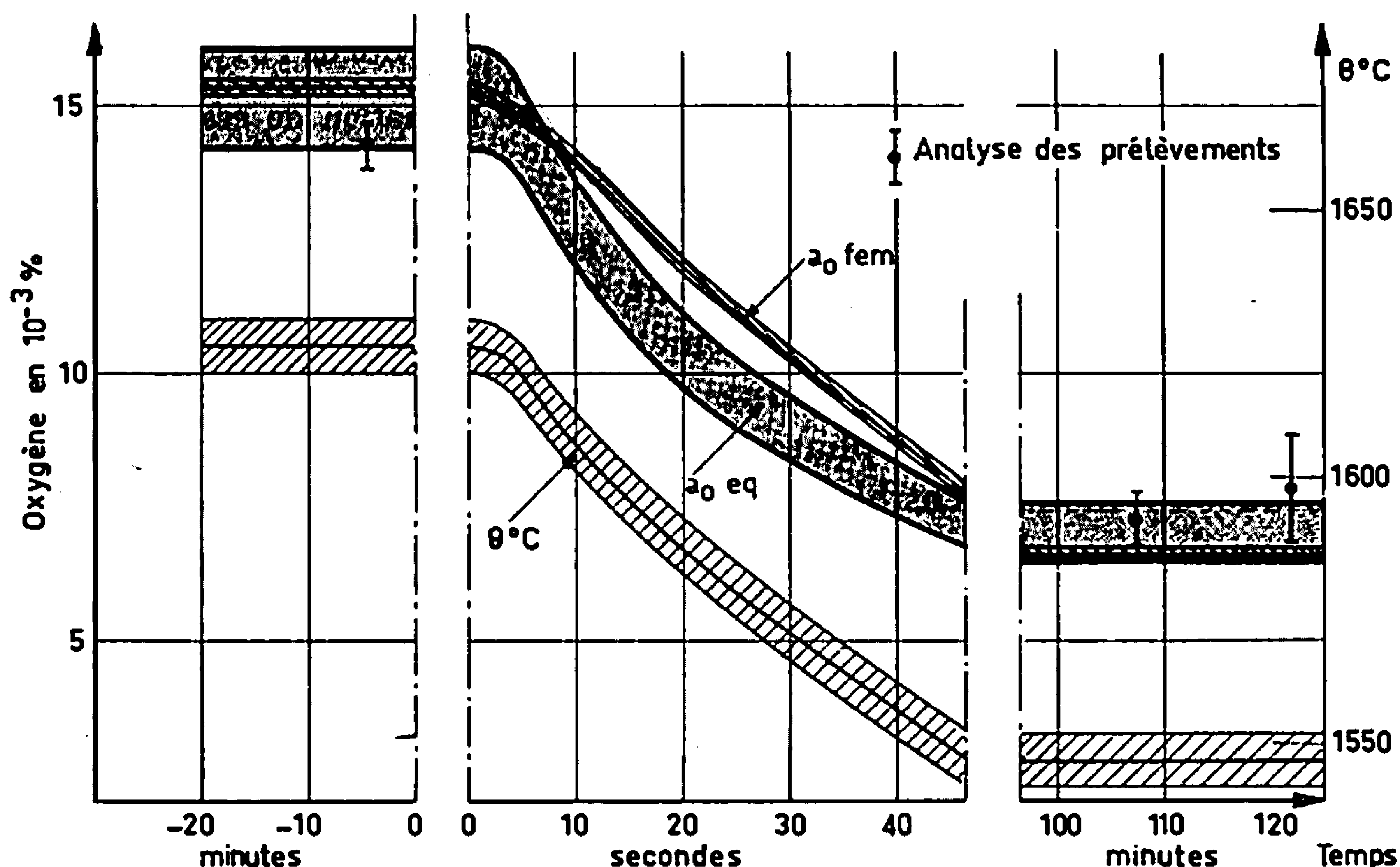


Fig. 1.

Des prélèvements d'échantillons par aspiration en tube de silice permettent de connaître la composition de l'alliage ainsi que le nombre et les dimensions des inclusions éventuellement présentes.

Le résultat d'un essai est reporté sur la figure 1. Ce graphique présente, en fonction du temps, les courbes affectées de leur dispersion qui montrent l'évolution, due à la variation de température, d'une part de l'activité de l'oxygène dans le bain obtenue par mesure de force électromotrice ($a_{O(f.é.m.)}$) et d'autre part de l'activité de l'oxygène qui serait en équilibre avec la teneur en silicium analysée dans les prélèvements ($a_{O(éq)}$). En raison de la présence d'inclusions en cours d'élimination pendant la chute en température du bain, la comparaison des teneurs en oxygène obtenues, d'une part par mesure de f. é. m., et d'autre part par analyse chimique des prélèvements ne peut être faite qu'avant ou longtemps après le refroidissement du métal (*fig.* 1).

L'écart entre les deux courbes de la figure 1 relatives à l'oxygène correspond en principe à une sursaturation. Il faut remarquer cependant que par suite de l'inertie thermique de la cellule électrochimique qui est de

dimensions beaucoup plus importantes que la gaine du thermocouple, il y a une différence de température entre les deux faces de l'électrolyte, ce qui entraîne une légère erreur par défaut sur la détermination de $a_{0\,(\text{f.é.m.})}$ [6], ce qui expliquerait une partie au moins de l'écart constaté.

Les résultats numériques relatifs à différents essais réalisés en creusets d'alumine ou de silice, montrent (*voir* tableau I) que la quantité d'oxygène précipitée pendant le refroidissement du bain déterminée à l'aide de la cellule électrochimique est en bon accord avec celle calculée à partir de

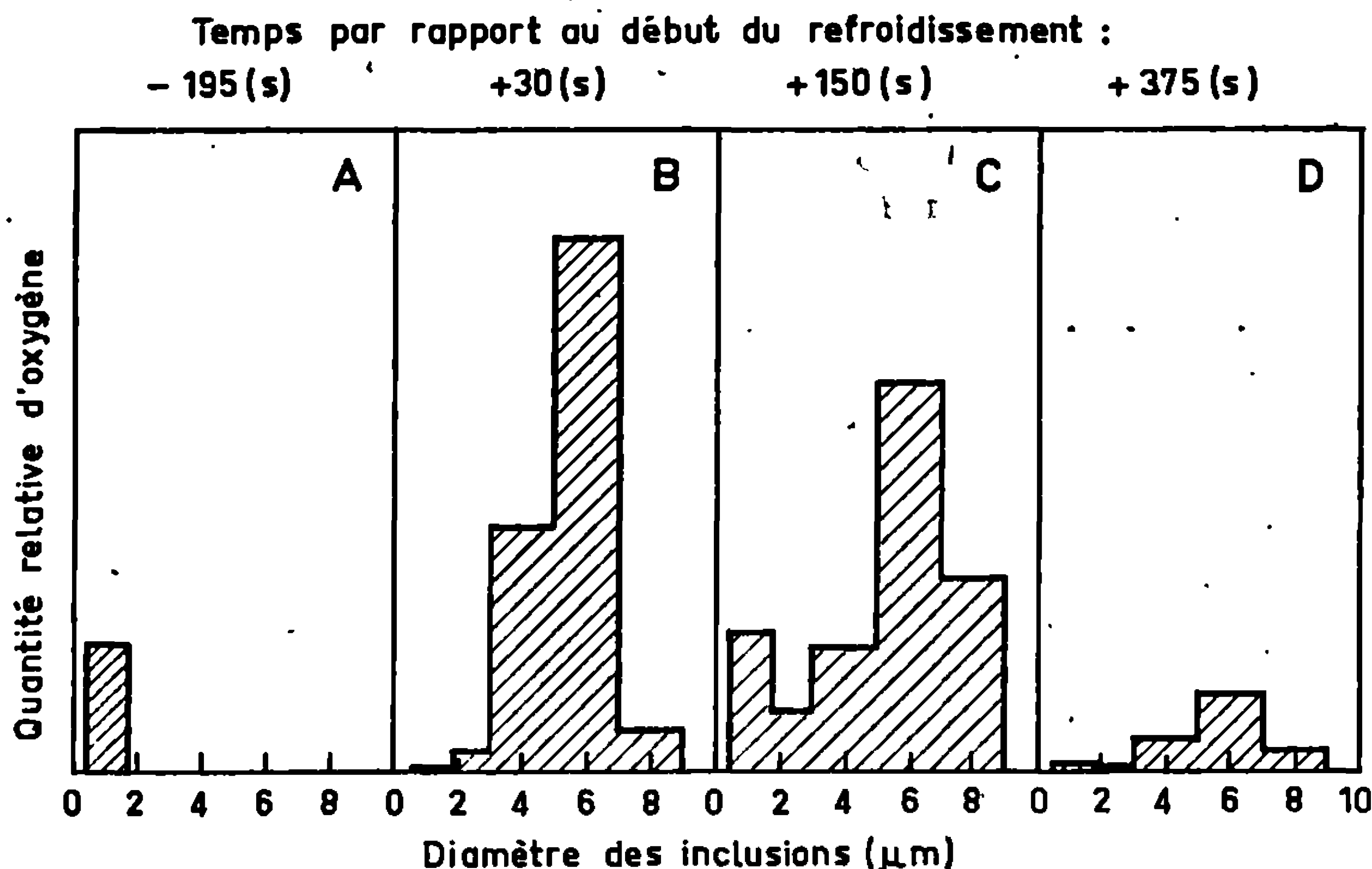


Fig. 2.

la teneur en silicium. En aucun cas il n'a été possible de constater l'existence d'une sursaturation significative.

Des comptages d'inclusions ont également été effectués sur des échantillons prélevés au cours d'un essai (*fig.* 2). Dans le métal initial, en équilibre, on ne distingue qu'un petit nombre d'inclusions de très faibles dimensions (< 2 μm) (*fig.* 2 A) qui se sont très vraisemblablement formées à la solidification. Par contre tous les prélèvements effectués pendant ou après la descente en température contiennent des inclusions de plus grandes dimensions jusqu'à 10 μm environ (*fig.* 2 B et 2 C), ces particules s'éliminent du bain, par décantation, lorsque la température est stabilisée, depuis plusieurs minutes, à une certaine valeur (*fig.* 2 D).

Au cours de leur étude de la germination des inclusions, Turpin et Elliott [3] ont montré, à l'aide de considérations théoriques, qu'un mécanisme de germination homogène dans le cas présent ne pourrait se concevoir que pour des degrés de sursaturation très élevés, estimés à 40 ou 50, d'après leurs données.

TABLEAU I.

Nature du creuset.	Chute de température (°C.) de	à	Oxygène précipité en 10^{-6}. Mesure f.é.m.	Calcul thermo.
Al_2O_3	1612	1585	29	34
	1621	1559	64	68
	1639	1556	99	111
	1641	1560	101	108
SiO_2	1625	1547	75	81
	1581	1551	20	24
	1599	1549	45	47
	1615	1548	73	71
	1619	1539	91	89
	1631	1536	113	115

Dans les essais qui viennent d'être décrits, la variation totale de la teneur en oxygène ne dépassait pas un facteur 3 et le degré de sursaturation mesuré un facteur 1,2.

Or, il y a bien eu précipitation quantitative rapide de l'excès d'oxygène sous forme d'inclusions, ce qui ne peut s'expliquer que par un mécanisme de germination hétérogène (3) sur les parois solides du creuset ou de la cellule (ou sur de fines particules solides en suspension dans le bain). Hopp et Troschke (7), en utilisant une méthode semblable à celle de von Bogdandy et coll. (2), ont également montré récemment qu'une germination homogène d'inclusions au cours de la désoxydation du fer liquide par le silicium n'a pas lieu.

En conclusion, nos résultats confirment, par une méthode de mesure directe, qu'il n'est pas possible d'obtenir dans les conditions expérimentales indiquées, pour le système fer-silicium-oxygène, des sursaturations favorables à un mécanisme de germination homogène des inclusions.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) J. P. HIRTH et G. M. POUND, *Progress in Materials Science*, vol. 11, Ed. B. CHALMERS, Pergamon Press, Londres, 1963.

(2) L. von BOGDANDY, W. MEYER et I. N. STRANSKI, *Arch. Eisenhüttenw.*, 34, 1963, p. 235-241.

(3) M. L. TURPIN et J. F. ELLIOTT, *J. I. S. I.*, 204, 1966, p. 217-225.

(4) J. CHIPMAN et J. F. ELLIOTT, *Electric furnace Steelmaking*, vol. II, Ed. C. E. SIMS, John Wiley and Sons, New York, 1963.

(5) C. GATELLIER et M. OLETTE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1133.

(6) W. A. FISCHER et W. ACKERMANN, *Archiv Eisenhüttenw.*, 36, 1965, p. 643-648.

(7) H. U. HOPP et R. TROSCHKE, *Hœsch Berichte*, n° 1, 1968, p. 20-25.

(Département Chimie,
Institut de Recherches de la Sidérurgie française,
185, *rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines*
et *Conseil National Suédois pour la Recherche technique*
Stockholm, Suède.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude à haute température des systèmes formés par la zircone avec les sesquioxydes de samarium et de gadolinium.* Note (*) de MM. **Alain Rouanet** et **Marc Foëx**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des systèmes zircone-oxyde de samarium et zircone-oxyde de gadolinium est réalisée à très haute température jusqu'à la fusion des produits. Les diagrammes proposés définisssent, pour diverses compositions, les caractéristiques thermiques et structurales des phases au-dessus de 1800°C.

Les systèmes zircone-sesquioxyde de samarium et zircone-sesquioxyde de gadolinium ont été examinés par M. Perez y Jorba [1]. L'étude proposée ici est complémentaire de la précédente en ce sens que l'on essaye de définir les diagrammes de solidification et les diagrammes de phases apparaissant au niveau ou au voisinage de la fusion. Les méthodes d'analyse thermique et de rayons X utilisées ont déjà été décrites [[2], [3]].

La zircone sous sa forme cubique type fluorine C_1 de haute température dissout d'importantes quantités d'oxydes de samarium et de gadolinium (*fig.* 1 et 2). La présence de quelques molécules pourcent de ces derniers oxydes abaisse considérablement la température de transition cubique ⇌ quadratique, et pour des teneurs plus importantes on obtient une stabilisation pratique de la zircone sous sa forme cubique quelle que soit la température. Ce phénomène est sensiblement le même dans chacun des deux cas.

Dans les systèmes examinés ici la réfractairité des produits riches en zircone diminue au fur et à mesure qu'augmente la teneur en oxyde de lanthanides. Cet effet est cependant plus marqué pour le système zircone-oxyde de samarium (*fig.* 1) que pour le système zircone-oxyde de gadolinium (*fig.* 2); dans ce dernier cas, en effet, une faible addition de Gd_2O_3 inférieure à 10 mol % ne semble pas modifier la réfractairité.

L'examen aux rayons X à haute température fait apparaître dans le cas du système zircone-oxyde de samarium une structure cubique plus ordonnée du type pyrochlore [[4], [5]] de composition $Sm_2Zr_2O_7$ en dessous de 2 025°C. En outre, on note au niveau de ce composé une légère inflexion de la courbe du liquidus.

Du côté des compositions riches en sesquioxydes de lanthanides les diagrammes de solidification font apparaître un point d'eutexie à 2190°C pour 75 mol % Sm_2O_3 et 2 260°C pour 76 mol % Gd_2O_3. Les deux eutectiques en question sont constitués d'une phase cubique et d'une phase hexagonale; ils s'étendent de 60 à 87 mol % de Sm_2O_3 ou Gd_2O_3 environ.

La forme hexagonale H présente de grandes analogies avec la forme classique hexagonale A des sesquioxydes de lanthanides, cependant la forme H possède un plus grand volume spécifique et présenterait une plus grande symétrie que A [3].

La solubilité de la zircone dans les sesquioxydes de samarium et de gadolinium de forme H est de l'ordre de 13 mol % aux alentours de 2 200°C, cette solubilité décroissant légèrement avec la température. Pour de très faibles teneurs en zircone et au voisinage de la fusion on a mis en évidence la formation d'une forme cubique X, probablement à corps centré, dont le

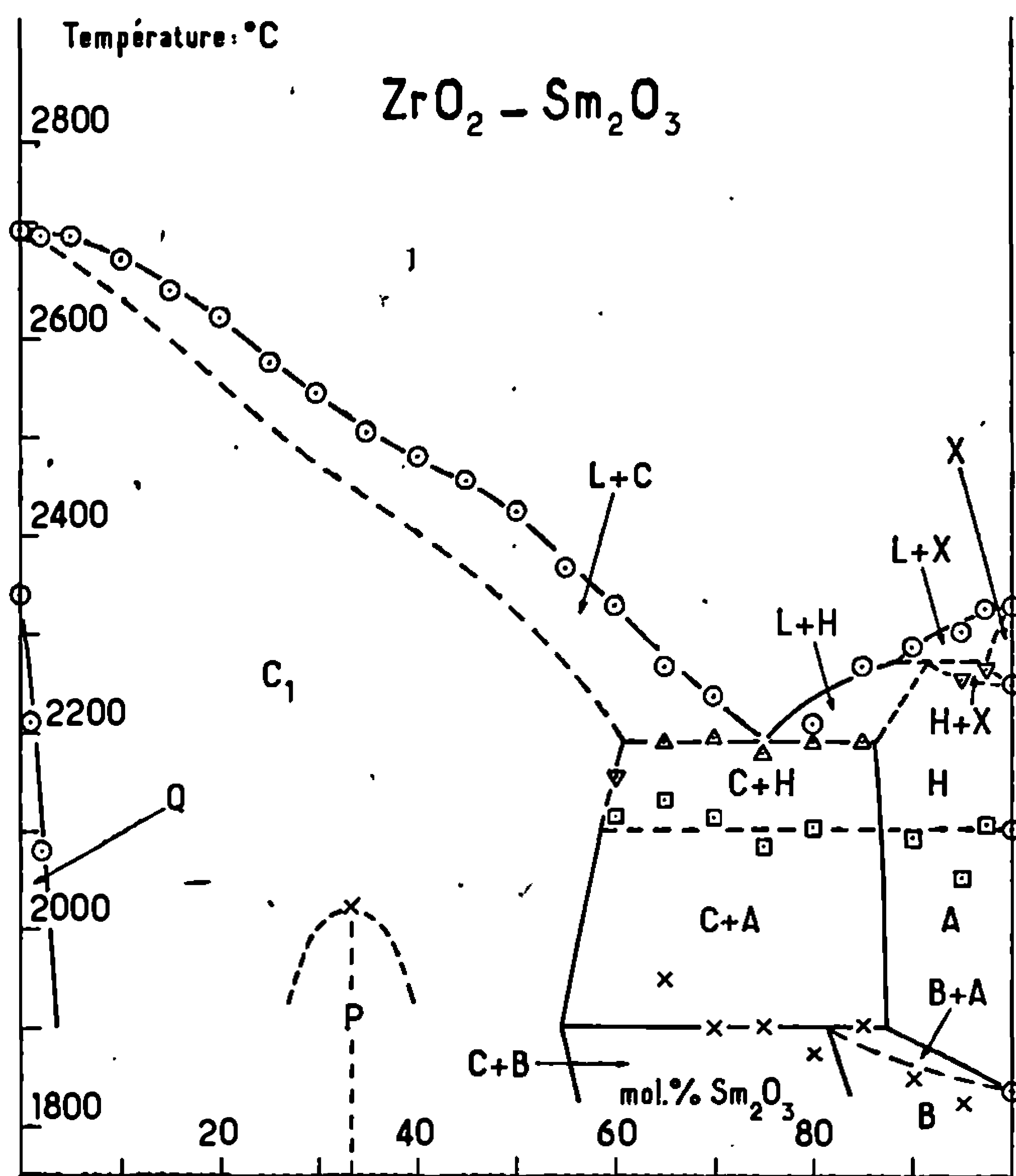


Fig. 1. — Diagramme de solidification et diagramme de phases de haute température du système zircone-sesquioxyde de samarium. Les signes suivants ⊙, △, ⊡ et ▽ sont représentatifs des phénomènes observés à l'analyse thermique. Le signe × représente des transformations de phases observées par diffraction X.

domaine d'homogénéité est très restreint. Cette forme est assez difficile à observer dès que l'on s'éloigne des sesquioxydes de lanthanides purs. L'addition de zircone aux sesquioxydes de samarium et de gadolinium diminue leur réfractairité.

L'examen aux rayons X à haute température des produits de composition eutectique indique que la structure cubique serait à faces centrées du type fluorine. Cependant il n'est pas du tout certain qu'il en soit réellement ainsi, les raies de surstructure de la phase cubique centrée du type Tl_2O_3, visibles à basse température, diminuent progressivement d'intensité au fur et à mesure que la température augmente et il est malaisé d'indiquer avec précision le moment de leur disparition. Cet affaiblissement est lié à l'agitation thermique et il est possible que des moyens d'analyse plus sensibles

permettraient de détecter cette forme à température plus élevée. La composition du produit joue également un rôle très important dans ce domaine; les raies caractéristiques de la structure type Tl_2O_3 disparaissent à température d'autant plus élevée que la teneur en sesquioxyde de lanthanide est plus importante. Ainsi dans le cas du système zircone-

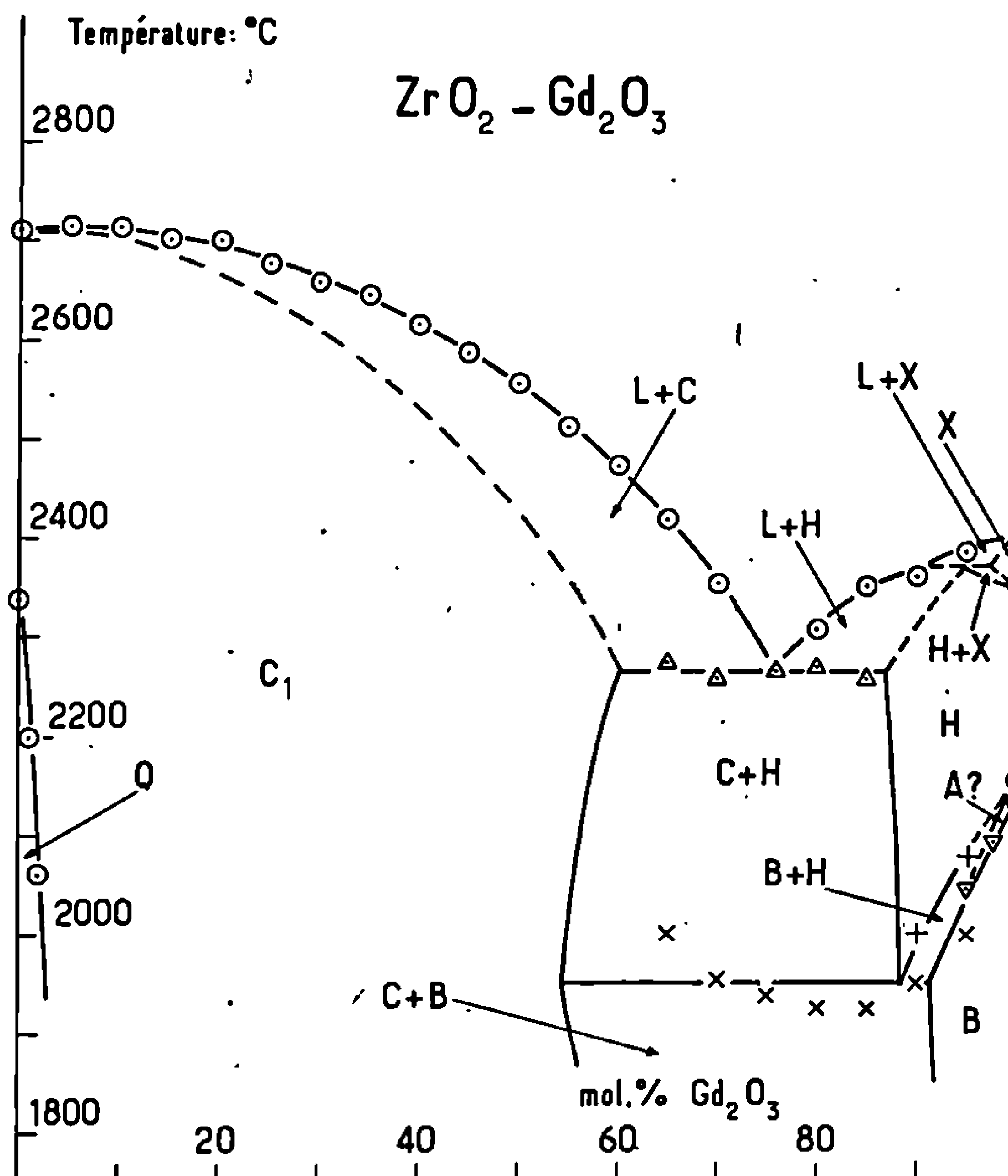


Fig. 2. — Diagramme de solidification et diagramme de phases de haute température du système zircone-sesquioxyde de gadolinium. Les signes suivants : ⊙, △ et ▽ sont représentatifs de phénomènes observés à l'analyse thermique. Les signes × et + représentent des transformations de phases observées par diffraction X.

oxyde de gadolinium la limite de détection de la forme Tl_2O_3 se situe à 1600°C pour une teneur en Gd_2O_3 de 65 mol % et à 1750°C pour 70 mol %.

En dehors des considérations précédentes on peut noter pour les diagrammes étudiés les phénomènes suivants :

Tout d'abord en ce qui concerne le système zircone-oxyde de samarium (*fig.* 1) on observe vers 2100°C une transition entre les formes hexagonales H et A, décelable par analyse thermique. La transformation s'opère d'une façon continue, sans qu'il soit possible de déceler un domaine biphasé par l'analyse radiocristallographique à haute température. A température plus basse, vers 1900°C, l'étude aux rayons X a permis de mettre en évidence une transformation A $\rightleftharpoons$ B, hexagonale-monoclinique, semblable à celle que l'on observe pour le sesquioxyde de samarium pur. L'oxyde de

samarium dans sa forme monoclinique dissout la zircone dans des proportions relativement importantes (plus de 15 mol % ZrO_2 à 1850°C).

Dans le cas du système zircone-oxyde de gadolinium (*fig.* 2) la structure hexagonale H de la forme de haute température se transforme en une structure monoclinique B qui dissout un taux de zircone plus faible. On ne note pas, comme dans le cas du système zircone-oxyde de samarium la présence de la forme hexagonale A, sauf peut être au voisinage même de Gd_2O_3 dans un étroit domaine de température et de composition. Au-dessous de 1950°C environ la forme hexagonale H cesse d'exister.

Des essais partiels réalisés dans le cas du système ZrO_2-Eu_2O_3 permettent de penser que les caractéristiques thermiques et structurales de ce système sont très voisines de celles mises en évidence pour les systèmes ZrO_2-Sm_2O_3 et ZrO_2-Gd_2O_3.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) M. Perez y Jorba, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 479-511.
(2) M. Foex, *Rev. Hautes Températures et Réfractaires*, 3, 1966, p. 309-326.
(3) M. Foex et J. P. Traverse, *Rev. Hautes Températures et Réfractaires*, 3, 1966, p. 429-453.
(4) R. S. Roth, *J. Research. Nat. Bur. Stand.*, 56, 1956, p. 17-25.
(5) M. Perez y Jorba, R. Collongues et J. Lefevre, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1237.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires, Centre National de la Recherche Scientifique,* B. P. n° 13, *Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des vanadates de chrome.* Note (*) de Mme **Danièle Olivier** et M. **Bernard Combe**, présentée par M. Georges Champetier.

Le binaire V_2O_5-Cr_2O_3 est étudié pour des pourcentages molaires de Cr_2O_3 variant de 0 à 50 %. Les mélanges sont préparés à partir de V_2O_5 et des oxydes mixtes : $3\,V_2O_5$-Cr_2O_3, $3\,V_2O_5$-$2\,Cr_2O_3$ et V_2O_5-Cr_2O_3. Les composés définis $3\,V_2O_5$-Cr_2O_3 et $3\,V_2O_5$-$2\,Cr_2O_3$ se décomposent en phase solide, le premier à 566 ± 3°C, le second à 592 ± 3°C. La température d'eutexie est égale à 642 ± 3°C.

L'étude du binaire V_2O_5-Cr_2O_3 [(1), (2)] n'a pu mettre en évidence l'existence de composés définis intermédiaires, entre V_2O_5 et $CrVO_4$ (V_2O_4-Cr_2O_3). La synthèse des oxydes mixtes $3V_2O_5$-Cr_2O_3 et $3V_2O_5$-$2Cr_2O_3$ réalisée à partir des vanadates hydratés correspondants préparés en solution, a permis de reprendre cette étude, pour des pourcentages en Cr_2O_3 variant de 0 à 50, en utilisant des mélanges obtenus à partir d'oxyde de vanadium, des composés définis : $3V_2O_5$-Cr_2O_3, $3V_2O_5$-$2Cr_2O_5$ et de l'orthovanadate de chrome $CrVO_4$.

Préparation des échantillons. — Le métavanadate de chrome $Cr(VO_3)_3$, $8H_2O$ (3) et le pyrovanadate de chrome $Cr_4(V_2O_7)_3$, 14,5 H_2O (4) sont préparés par action prolongée d'une solution alcoolique 0,2 M de nitrate de chrome sur le métavanadate de sodium et sur le pyrovanadate de calcium cristallisés. Les vanadates hydratés obtenus, soumis à un traitement thermique isotherme à 500°C pendant 3 h, conduisent aux composés anhydres cristallisés correspondants.



$$Cr(VO_3)_3,\ 8H_2O \rightarrow 3V_2O_5 - Cr_2O_3 \quad \text{(type II)} \quad (^3),$$



$$Cr_4(V_2O_7)_3,\ 14{,}5\,H_2O \rightarrow 3V_2O_5 - 2Cr_2O_3.$$

L'orthovanadate $CrVO_4$ est préparé par réaction de l'oxyde de vanadium fondu sur l'oxyde de chrome à 750°C sous oxygène.

Les mélanges sont homogénéisés au microbroyeur mélangeur et leur dosage est effectué par oxydoréduction.

Étude expérimentale. — Le diagramme binaire est tracé en utilisant l'analyse thermique différentielle. Les mesures sont conduites sous oxygène, dans une tête d'analyse à trois éléments adaptable sur l'appareil Netzsch (4). Le chauffage est programmé à 300°C/h. La sensibilité du couple différentiel est de 0,03°C/mm. Les températures sont lues avec une précision de 6°C/mm.

Les différentes phases sont identifiées à partir de leur spectre de diffraction aux rayons X effectué sur une anticathode en chrome.

Résultats. — Ils sont résumés dans le tableau et sur la figure. Pour les mélanges compris entre 10 et 35 % en Cr_2O_3, la solidification de l'eutectique V_2O_5-$CrVO_4$ est visible sous la forme d'un pic fourchu, particulièrement dans le cas du composé 25 % où ce pic est triple et exac-

TABLEAU I.

Mole % Cr_2O_3/V_2O_5.	T (°C) de décomp. ($3V_2O_5$-Cr_2O_3). M.	T (°C) de décomp. ($3V_2O_5$-Cr_2O_3). D.	T (°C) de décomp. ($3V_2O_5$-$2Cr_2O_3$).	Solidus. M.	Solidus. D.	Liquidus.	Refroidissement. T (°C) ($3V_2O_5$-Cr_2O_3) (type II → I).	Refroidissement. Résultats aux rayons X.
1	–	–	–	650	–	726	–	V_2O_5 + $CrVO_4$
2	–	–	–	633	662	741	–	
3	–	–	–	632	638	757	–	
4	–	–	–	642	661	780	–	
5	563	–	–	644	634	794	–	
10	580	–	–	642	642	–	–	V_2O_5 + $CrVO_4$ + $3V_2O_5$-Cr_2O_3 (type I)
15	576	–	–	635	644	–	542	
20	569	594	593	646	638	–	536	
25	569	588	599	636	617	–	524	
30	569	588	599	636	620	–	536	
35	554	591	583	636	638	–	–	VO_4Cr
40	–	580	588	646	646	–	–	
45	–	–	594	652	646	–	–	

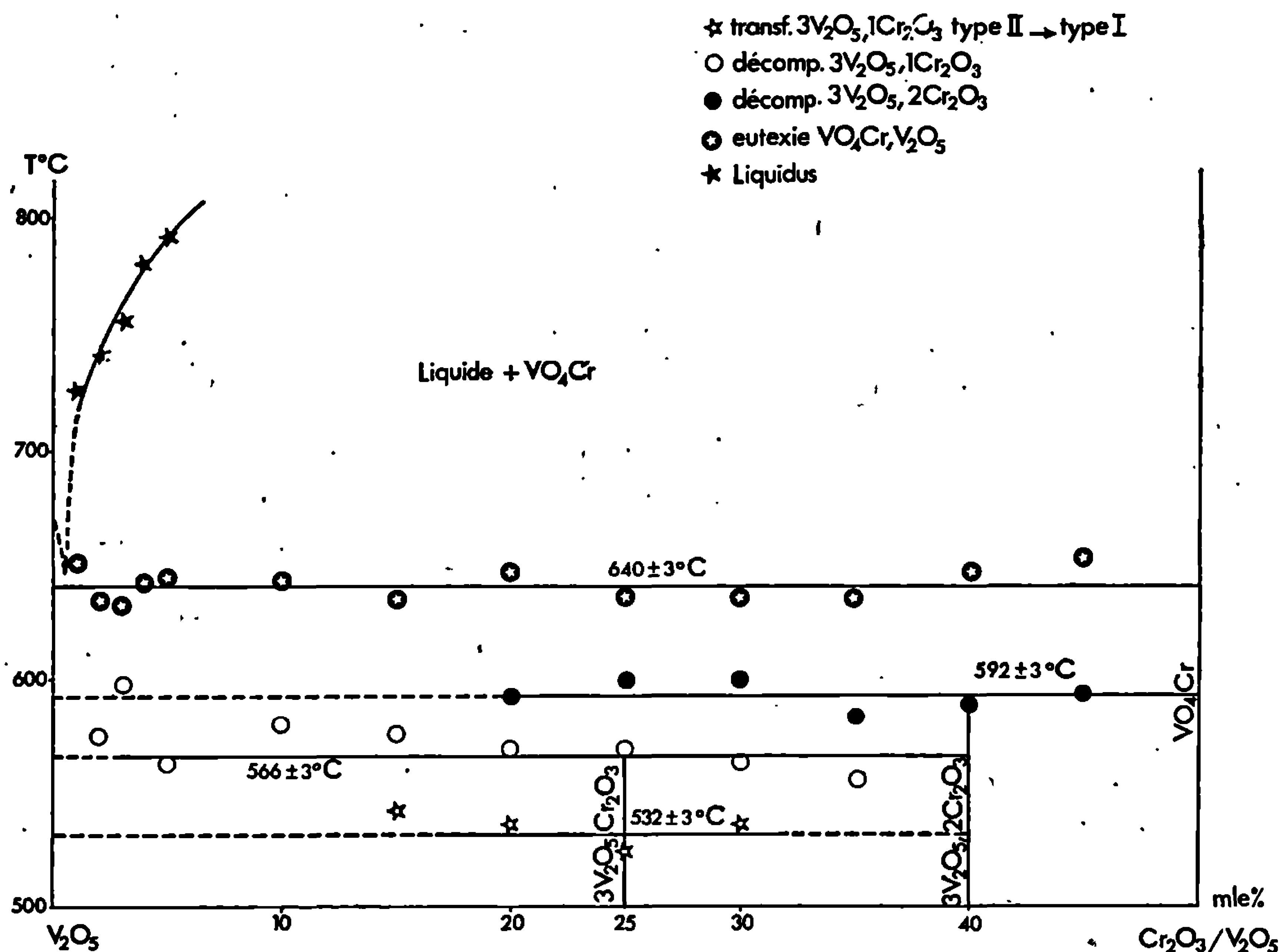
M, montée en température; D, descente en température.

3 V_2O_5-Cr_2O_3 (type II) (3) préparé en milieu alcoolique.

3 V_2O_5-Cr_2O_3 (type I) (3) préparé en milieu aqueux.

tement inverse du pic endothermique de décomposition de $3V_2O_5$-Cr_2O_3. Le dernier sommet correspond sensiblement à la température de décomposition de $3V_2O_5$-Cr_2O_3.

L'étude aux rayons X nous conduit à penser que ce pic fourchu peut être interprété comme l'image de plusieurs phénomènes : solidification de l'eutectique, recombinaison endothermique de $3V_2O_5$-$2Cr_2O_3$ à partir



de $CrVO_3$ et V_2O_5, suivie immédiatement de la formation exothermique de $3V_2O_5$-Cr_2O_3 à partir de V_2O_5 et de $3V_2O_5$-$2Cr_2O_3$. (Il n'a jamais été possible d'isoler l'oxyde intermédiaire $3V_2O_5$-$2Cr_2O_3$ au refroidissement.)

A partir de 35 % de Cr_2O_3, l'eutexie se présente sous forme d'un pic symétrique, dont l'amplitude plus faible n'interfère plus avec le pic de reconstitution de $3V_2O_5$-Cr_2O_3, qui apparaît isolé. Dès 45 %, la quantité de $3V_2O_5$-Cr_2O_3 qui se reforme est trop petite pour être décelable par ATD; elle n'est plus visible sur les clichés aux rayons X dès 35 %.

Quel que soit le pourcentage étudié, $CrVO_4$ est toujours présent dans les résidus : la reconstitution de $3V_2O_5$-Cr_2O_3 n'est donc que partielle.

La courbe A. T. D. des mélanges compris entre 15 et 30 % présente au refroidissement un second pic exothermique à 532 ± 3°C dont l'intensité passe par un maximum pour 25 % de Cr_2O_3. Sur les clichés aux rayons X des résidus on ne retrouve pas les raies de l'oxyde mixte $3V_2O_5$-Cr_2O_3 (type II) ([3]) préparé en milieu alcoolique, mais celles correspondant au

spectre de $3V_2O_5$-Cr_2O_3 (type I) ([3]), variété préparée en milieu aqueux : en particulier, les raies correspondant à des $d_{hkl} = 6{,}65$ et $2{,}65$ Å, sont très nettes alors que ce sont des raies faibles pour l'oxyde de type II.

La courbe A. T. D. des mélanges refroidis avant la température de décomposition de $3V_2O_5$-Cr_2O_3 (type II) ne présente pas de pic exothermique à 532°C. Seules les raies de V_2O_5 et de $3V_2O_5$-Cr_2O_3 (type II) sont visibles sur les clichés aux rayons X.

Nous interprétons ce pic exothermique à 536°C comme la transformation :



$$3V_2O_5\text{—}Cr_2O_3 \text{ (type II)} \rightarrow 3V_2O_5\text{—}Cr_2O_3 \text{ (type I)}.$$

La courbe A. T. D. des mélanges préparés à partir de V_2O_5 et de $3V_2O_5$-$2Cr_2O_3$ décèle au refroidissement une recombinaison partielle exothermique de $3V_2O_5$-Cr_2O_3 (type II) à la même température que précédemment mais la transformation type II → type I n'a pas lieu.

L'étude de ce binaire a mis en évidence la décomposition endothermique de $3V_2O_5$-Cr_2O_3 à 566 ± 3°C, la décomposition exothermique de $3V_2O_5$-$2Cr_2O_3$ à 592 ± 3°C (le pyrovanadate hydraté se décompose à une température légèrement supérieure; ce fait semble dû à un reste d'hydratation

L'oxyde mixte $3V_2O_5$-Cr_2O_3 (type I) se présente comme la variété allotropique la plus stable à froid.

(*) Séance du 30 septembre 1968.

([1]) J. Amiel, D. Olivier et D. Colaitis, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 224.
([2]) Aurelio Burdse, *Ann. Chim.*, Rome, 47, nos 7-8, 1957, p. 801.
([3]) J. Amiel, D. Olivier et M. Dessolin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1045.
([4]) D. Olivier et P. Rarette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1451.

(*Laboratoire de Chimie des Solides,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de l'hydrure de magnésium.* Note (*) de M. **Maurice Givelet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrure de magnésium est obtenu par synthèse directe à la température ordinaire en absence de catalyseur. Une autre préparation est réalisée par action du magnésium métallique sur l'aldéhyde benzoïque.

La première mention de l'hydrure de magnésium est faite en 1912 par Jolibois [1] au cours d'une étude de la pyrolyse de l'iodure d'éthyle magnésium. Mais cet hydrure n'est vraiment caractérisé qu'en 1950 par Wiberg [2] qui l'obtient dans la décomposition thermique sous vide élevé du diéthylmagnésium.

Schlesinger [3], en 1951, réduit des alkylmagnésium par le diborane ou par le tétrahydruroaluminate de lithium :



$$3(C_2H_5)_2Mg + B_2H_6 \xrightarrow{\text{Éther}} 3MgH_2 + 2(C_2H_5)_3B.$$

Wiberg [4] à la même époque, réalise la synthèse directe dans les conditions « nécessaires » suivantes : pression H_2 : 200 atm; température : 570°C; catalyseur : MgI_2. Quelques années plus tard, Ellinger [5] élargit les conditions de pression et de température de cette synthèse et se passe de catalyseur. Les conditions optimales, selon Dymova [6], seraient : Mg électrolytique (métal 99,3, oxyde 0,7 %), pression H_2 : 100 à 200 atm; température : 100°C, en autoclave avec agitation continue.

J'ai observé la formation d'hydrure de magnésium selon deux processus différents réalisés à la température ordinaire : synthèse directe par l'hydrogène naissant; action du métal magnésium sur une aldéhyde, notamment l'aldéhyde benzoïque.

1. *Synthèse directe par l'hydrogène naissant.* — L'hydrogène naissant envoyé à la température ordinaire sur des copeaux de magnésium (produit « R. P. ») transforme le métal en hydrure en absence de catalyseur. L'appareillage comprend un simple tube portant les copeaux du métal. L'hydrogène préparé classiquement (par exemple : Zn + HCl), arrive dans le tube laboratoire après passage sur la chaux sodée.

L'hydrure obtenu se présente comme un produit pulvérulent blanchâtre, stable à l'air. Un début de décomposition se manifeste autour de 280°C, et un chauffage rapide amène la fusion à 325-330°C. L'hydrure ainsi préparé est cependant souillé d'oxyde et de métal non transformé. L'analyse est réalisée par dissolution en milieu acide; la solution obtenue renferme tout le magnésium. L'hydrogène qui se dégage provient à la fois de l'hydrure et du métal; la distinction se fera à l'aide d'une autre opération mettant

en œuvre une liqueur acide contenant 5 % d'anhydride chromique. Dans ces conditions, l'hydrure et l'oxyde sont seuls attaqués et le métal magnésium est passivé. L'hydrogène dégagé provient alors de l'hydrure seul. La mesure gazométrique de l'hydrogène dégagé et le titrage du magnésium dans les solutions, par la méthode classique au phosphate, fournissent donc la composition du produit.

Les résultats apportés par cette méthode d'analyse sont précis et confirment les observations indiquées par Dymova en 1961. De même que cet auteur, j'ai étudié le processus réactionnel hydrure de magnésium-acide chromique. La réaction s'effectue sans réduction de l'acide chromique. Le dosage iodométrique de l'ion CrO_4 avant et après l'intervention de l'hydrure, montre que le chrome hexavalent ne s'est pas comporté comme oxydant; le chrome trivalent n'apparaît pas dans la liqueur après dissolution de l'hydrure.

2° *Formation de l'hydrure de magnésium par réaction de l'aldéhyde benzoïque avec le magnésium métallique.* — J'ai étudié l'action de l'acétaldéhyde sur le magnésium, qui conduit à la formation du diacétyle et de l'hydrure de magnésium ([7]) :



$$2\,CH_3CHO + Mg \rightarrow CH_3CO.COCH_3 + MgH_2.$$

A l'instar de cette réaction l'aldéhyde benzoïque donne lui aussi de l'hydrure au contact du magnésium par perte de l'hydrogène fonctionnel « atomique ». Il se forme en même temps une α-dicétone : le benzile,

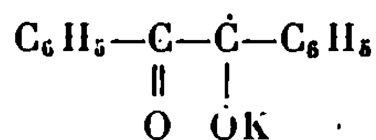


$$2\,C_6H_5CHO + Mg \rightarrow C_6H_5CO.COC_6H_5 + MgH_2.$$

L'opération se fait à la température ordinaire et sans catalyseur; c'est une simple mise en contact sous azote de l'aldéhyde (produit « Merck », É normale 178°C) avec des copeaux soigneusement décapés de magnésium (produit « R. P. »). Le benzile formé reste dissous dans l'aldéhyde résiduel qu'il colore. L'hydrure de magnésium apparaît sous forme d'un produit pulvérulent, facilement détachable du métal en excédent.

Les contrôles sont faits après distillation de l'aldéhyde résiduel. Dans le distillat se retrouve un peu de benzile. L'hydrure recueilli est analysé par la méthode de l'acide chromique décrite plus haut. Le point de fusion observé en même temps qu'un début de décomposition, se situe à 325-330°C.

De même, le contrôle du benzile formé est réalisé avec le thiophène (coloration rose d'indophénone) ou avec la benzoïne en milieu potassique : apparition de la couleur rouge due au radical :



$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-\dot{C}-C_6H_5 \\ \quad\;\, \| \quad\; | \\ \quad\;\, O \quad OK \end{array}$$

(*) Séance du 30 septembre 1968.

(1) JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 353; 156, 1913, p. 172.
(2) WIBERG, *Z. Naturforsch.*, 5 *b*, 1950, p. 396.
(3) BARBARAS, DILLARD, FINHOLD, WARTIK, WILZBACH et SCHLESINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4585.
(4) WIBERG et coll., *Z. Naturforsch.*, 6 *b*, 1961, p. 394.
(5) ELLINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2647.
(6) DYMOVA, *Russian J. Inorg. Chem.*, avril 1961.
(7) GIVELET, Résultats non encore publiés; Brevet français n° 118-390, 21 août 1967.

Département de Chimie, Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche Mourad, Alger, Algérie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale de nouveaux séléniures de chrome* Cr_2Se_3. Note (*) de MM. **Maurice Chevreton** et **Bernard Dumont**, présentée par M. Louis Néel.

On prépare un nouveau séléniure de chrome Cr_2Se_3, à lacunes ordonnées (variété $2c'$), isotype de Cr_2S_3 trigonal et de Cr_2Te_3. Les paramètres de la maille élémentaire hexagonale sont $a = 6,28$; $c = 11,64$ Å. On obtient également des composés Cr_2Se_3 à lacunes partiellement ordonnées.

Depuis les travaux préliminaires de Haraldsen et Mehmed ([1]), la structure des séléniures de chrome, apparentée au type B8, a été étudiée en particulier par l'un de nous ([2]). Trois structures lacunaires ordonnées ont été élucidées : Cr_2Se_3 rhomboédrique ([3]), Cr_3Se_4 et Cr_7Se_8 monocliniques ([4]); la structure de $Cr_{1-\varepsilon}Se$ présente encore une part d'hypothèse ([3]) Pour ces quatre phases, les domaines homogènes et les domaines biphasés observés à température ordinaire dépendent des traitements thermiques, principalement des conditions de refroidissement. Nous présentons ici une nouvelle étude des séléniures Cr_uSe obtenus après différents traitements thermiques et dont les compositions sont comprises entre $u = 2/3$ et $u = 0,69$.

Conditions expérimentales. — Les préparations sont effectuées, à partir des éléments très purs, dans des ampoules de silice scellées. Les traitements thermiques durent en général 2 à 3 jours, à des températures situées entre 800 et 1100°C. Les études par diffraction X utilisent une chambre de Guinier ($2\pi R = 240$ mm) et la radiation CuK_{α_1}.

Résultats. — Les structures obtenues dépendent à la fois des valeurs précises de u et de l'histoire thermique des produits.

a. Structure $2c'$. — Le tableau I rend compte du diagramme d'un composé $Cr_{0,68}Se$ ayant subi deux traitements thermiques de 2 jours à 900°C, séparés par un broyage et terminés par un refroidissement brutal (trempe de l'ampoule dans l'eau) après un palier de 6 jours à 600°C. Les raies intenses sont celles d'une pseudo-maille B8 (a', c'). L'indexation complète est réalisée à l'aide d'une maille hexagonale agrandie de paramètre $a(= a'\sqrt{3}) = 6,28$ Å; $c(= 2c') = 11,64$ Å. Les paramètres de la pseudo-maille B8 sont alors : $a' = 3,62$; $c' = 5,82$ Å. La maille vraie et les indices hkl trouvés sont tout à fait conformes à la structure lacunaire ordonnée, déjà décrite dans le groupe spatial $P\bar{3}1c(D^2_{3d})$, de Cr_2S_3 trigonal ([6]) et de Cr_2Te_3 [([2]), ([7])]. Il s'agit d'une phase Cr_2Se_3 nouvelle; dans nos schémas généraux [([5]), ([8])] sa structure représente la variété $2c'$ du type $M_2\square X_3$.

b. Structure B8. — Pour certains produits $Cr_{0,68}Se$ obtenus par trempe à partir de températures plus élevées (900-1000°C), les raies de surstructure disparaissent. Les raies qui subsistent peuvent toutes être indexées à

TABLEAU.

Diagramme de $Cr_{0,68}Se$ *trempé à partir de* 600°C.
Chambre de Guinier; $\lambda(CuK_{\alpha_1}) = 1{,}54051$ Å.
Forme quadratique (maille hexagonale vraie : $a = a'\sqrt{3}$; $c = 2c'$) :
$10^5 \sin^2\theta = 2\,008\,(h^2 + hk + k^2) + 437{,}9\,l^2$.

I_{obs}.	$10^5 \sin^2\theta$. Obs.	$10^5 \sin^2\theta$. Cal.	hk.l	h'k'.l' (B8).
m	1 753 ± 9	1 752	00.2	00.1
f+	2 439 ± 10	2 446	10.1	–
f	5 936 ± 16	5 949	10.3	–
tf	6 013 ± 16	6 024	11.0	10.0
m	7 006 ± 17	7 006	00.4	00.2
tF	7 770 ± 18	7 776	11.2	10.1
tf	8 461 ± 19	8 470	20.1	–
f	11 969 ± 22	11 973	20.3	–
F	13 021 ± 22	13 030	11.4	10.2
f	14 497 ± 23	14 494	21.1	–
F	18 089 ± 25	18 072	30.0	11.0
f+	19 819 ± 26	19 824	30.2	11.1
m	21 795 ± 28	21 788	11.6	10.3
tf—	23 426 ± 56	23 465	10.7	–
m—	25 068 ± 28	25 078	30.4	11.2
m	25 830 ± 29	25 848	22.2	20.1
tf	26 516 ± 30	26 542	31.1	–
m	28 019 ± 30	28 026	00.8	00.4
		28 037	(22.3)	–
tf—	30 054 ± 30	30 034	10.8	–
		30 045	31.3	–
m+	31 071 ± 31	31 102	22.4	20.2
tf—	32 521 ± 62	32 566	40.1	–
tf—	33 806 ± 62	33 836	30.6	11.3
		33 880	40.2	–
tf—	33 991 ± 62	34 050	11.8	10.4
tf—	35 444 ± 124	35 470	(00.9)	–
		35 513	21.7	–

l'aide de la pseudo-maille B8; néanmoins, la persistance des raies 00.1 et 11.1, normalement interdites en structure B8, manifeste encore l'alternance le long de l'axe c de plans régulièrement occupés par les cations et de plans lacunaires en cations.

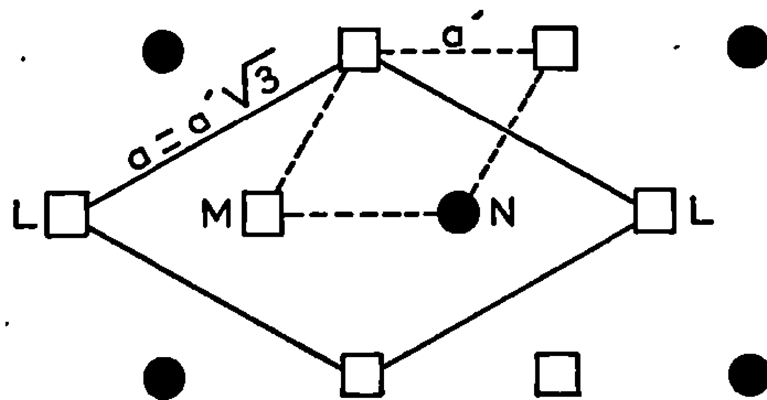
c. Structures intermédiaires. — Enfin, pour la même composition ($u = 0{,}68$) en particulier, les raies de surstructure de la phase $2c'$ ordonnée apparaissent dans certains cas plus ou moins affaiblies. Il faut admettre alors un désordre partiel des lacunes dans cette surstructure lacunaire. L'intensité de la raie $hk.l = 10.1$ permet de comparer commodément le degré d'ordre de tels composés intermédiaires.

DISCUSSION. — Au voisinage de $u = 2/3$, et compte tenu des résultats antérieurs, on connaît maintenant quatre structures types distinctes.

a. Type $M_3\square X_4$. — En présence d'un excès de sélénium, l'un de nous [2] a préparé, par trempe à partir de 800°C, un produit de composition approximative $Cr_{0,64}Se$ qui appartient, malgré sa faible teneur en chrome, au domaine homogène de la phase Cr_3Se_4 monoclinique (pour des produits refroidis lentement, la teneur minimale en chrome de cette phase à structure $M_3\square X_4$ correspond à $u \neq 0{,}71$).

b. Type $M_2\square X_3$, *variété* $3c'$[[2], [3]]. — La phase Cr_2Se_3 rhomboédrique est obtenue pour la valeur exacte $u = 2/3$, par refroidissement lent ou par trempe.

c. Type $M_2\square X_3$, *variété* $2c'$. — Le composé décrit ici pour $u = 0{,}68$ est obtenu également pour $u = 0{,}69$ et toujours par trempe, à partir de températures comprises entre 600 et 900°C environ.



Plan 00.*l* lacunaire dans Cr_2Se_3 ordonné [[2], [5]]; les cercles noirs sont des atomes de chrome, les carrés des lacunes. Mailles bidimensionnelles : en trait plein, maille élémentaire vraie; en pointillé, pseudo-maille B8.

d. Type B8. — La maille hexagonale (a', c') est la même que dans une structure B8 idéale. De plus, les plans (00.*l*) lacunaires en cations alternent avec les plans « pleins » sans que l'on puisse déceler aucun ordre à grande distance dans les plans lacunaires.

Il faut ajouter à cette liste les structures $2c'$ partiellement ordonnées dont il nous reste à définir l'exacte signification. La figure représente la maille bidimensionnelle d'un composé ordonné Cr_2Se_3, dans un plan (00.*l*) lacunaire en cations. Les variétés $2c'$ et $3c'$ ne diffèrent que par le mode de décalage de ces plans dans la direction [001] : décalage LMLM... pour la variété $2c'$; décalage LMNLMN... pour la variété $3c'$ [5]. L'intensité de la raie $hk.l = 00.2$ n'étant pas affectée par le désordre partiel des lacunes observé ici, l'alternance régulière, plan plein-plan lacunaire, n'est pas perturbée et ce désordre partiel peut se concevoir de deux façons : « fautes d'empilement » dans la succession des plans lacunaires ou désordre partiel des lacunes dans chacun de ces plans. La première hypothèse semble exclue car on n'observe aucun élargissement de la raie $hk.l = 10.1$ lorsqu'elle devient très faible.

Un autre problème est celui des domaines d'existence précis des différentes structures. Pour celles étudiées ici, une difficulté réside dans la reproductibilité exacte des conditions de trempe qui semblent assez

critiques. Sur certains diagrammes, on observe un mélange des structures $2c'$ et $3c'$. La structure $2c'$ est nettement favorisée par l'élévation de la teneur en chrome dans les limites indiquées : cette remarque rejoint les observations de Jellinek ([6]) sur les sulfures Cr_2S_3 correspondants. De plus, la structure $2c'$ de Cr_2Se_3 n'a pu être obtenue que par trempe; une température de trempe trop élevée semble favoriser la variété B8 ou les structures $2c'$ à désordre partiel des lacunes, dans des conditions exactes qu'il nous reste d'ailleurs à élucider.

Conclusion. — Par trempe, et pour $2/3 < u \leq 0{,}69$, nous avons préparé de nouveaux séléniures de chrome Cr_uSe de type $Cr_2\square Se_3$: une variété $2c'$ à lacunes ordonnées, une variété B8 et des structures intermédiaires. Les structures $2c'$ et $3c'$ communes aux séléniures Cr_2Se_3 et aux sulfures Cr_2S_3 se rencontrent aussi dans des composés ternaires $Cr_4S_3Se_3$ dont l'étude sera publiée prochainement ([9]). L'étude des structures magnétiques des variétés $2c'$ et $3c'$ de Cr_2Se_3 est en cours, en collaboration avec le Centre d'Études nucléaires de Grenoble.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

([1]) H. Haraldsen et F. Mehmed, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 369.
([2]) M. Chevreton, *Thèse*, Lyon, 1964.
([3]) M. Chevreton, M. Murat, C. Eyraud et E. F. Bertaut, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 443.
([4]) M. Chevreton et F. Bertaut, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 145.
([5]) M. Chevreton, E. F. Bertaut et S. Brunie, *Bull. Soc. scient. Bretagne*, 39, 1964, p. 77.
([6]) F. Jellinek, *Acta cryst.*, 10, 1957, p. 620.
([7]) M. Chevreton, E. F. Bertaut et F. Jellinek, *Acta cryst.*, 16, 1963, p. 431.
([8]) M. Chevreton, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 90, 1967, p. 592.
([9]) M. Chevreton et D. Babot (à paraître).

(*Laboratoire d'Étude des Matériaux,
I. N. S. A., 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la préparation et de la pyrolyse sous vide du nitrate de nickel-*II *hexammine.* Note (*) de MM. **Michel Prost, Henri Charcosset** et **Jacques Robin**, transmise par M. Marcel Prettre.

Diverses préparations du solvate formé par le nitrate de nickel et l'ammoniac conduisent à un nitrate de nickel-II hexammine surstœchiométrique. L'étude de la décomposition thermique sous vide de ce solvate fait apparaître deux étapes intermédiaires correspondant à des rapports $NH_3/Ni(NO_3)_2$ respectivement compris entre 3 et 4 et voisin de 2.

Les travaux anciens relatifs à la réaction entre le nitrate de nickel et l'ammoniac font état de solvates à la fois amminés et hydratés [(1), (2), (3)] ou uniquement amminés [(4), (5), (6)]. Un nitrate de nickel-II hexammine aurait été préparé sans intervention de l'eau comme solvant [(7), (8)].

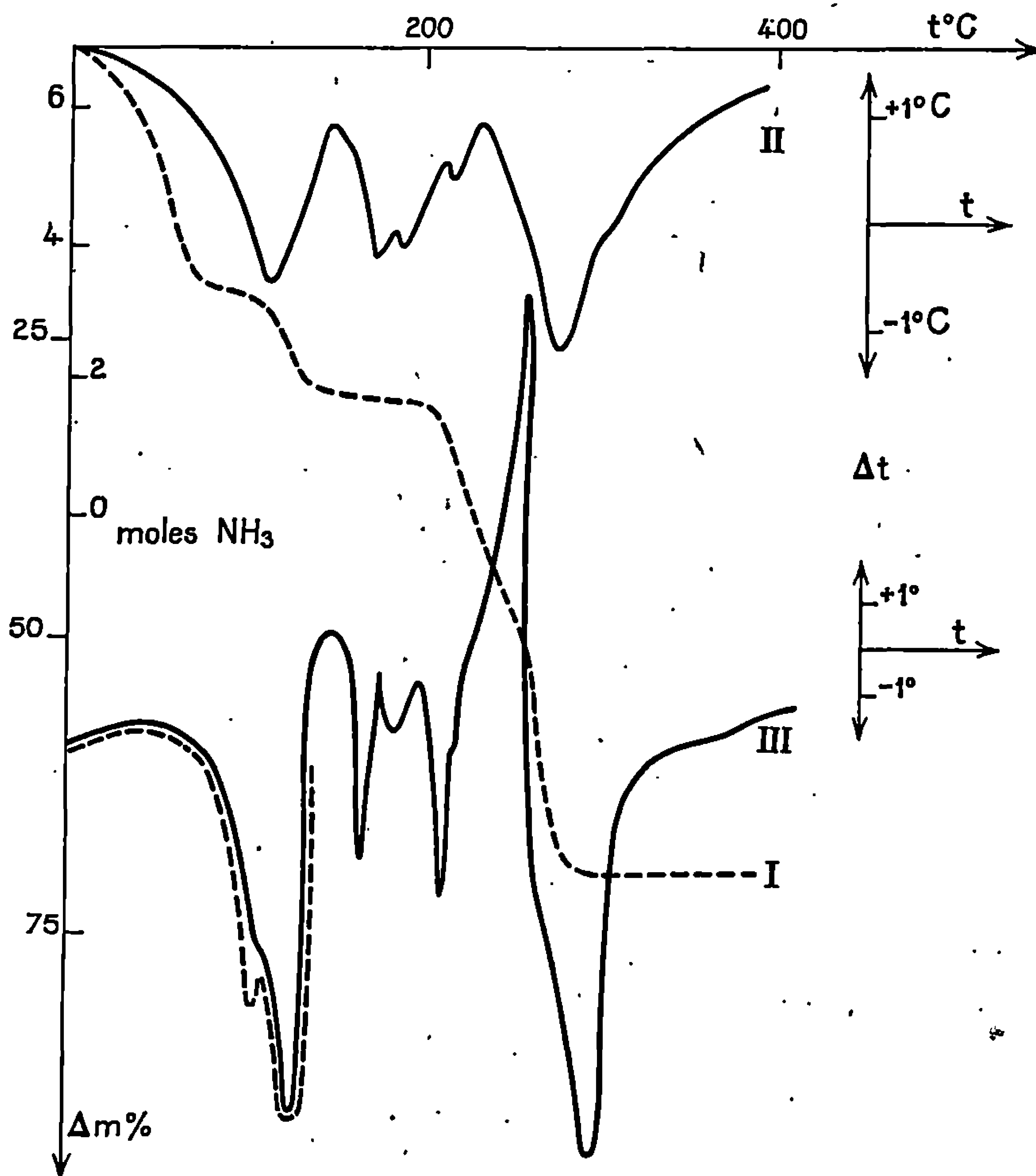
Nous nous sommes proposés de vérifier la nature du composé amminé formé et d'étudier sa dissociation thermique sous vide. Nous avons mis en œuvre trois modes de préparation distincts consistant à faire réagir le nitrate de nickel anhydre solide et l'ammoniac gazeux (I), le nitrate de nickel en solution aqueuse concentrée et l'ammoniaque concentrée (II), le nitrate de nickel anhydre et l'ammoniac liquide anhydre (III). La préparation du nitrate anhydre utilisé a été décrite par ailleurs (9).

Nous avons constaté que l'absorption de l'ammoniac gazeux par le nitrate anhydre à l'abri de l'air s'effectue à la température ambiante mais est beaucoup moins importante que ne l'indiquait Ephraïm (7). En effet sous une pression initiale d'une atmosphère, le rapport molaire $NH_3/Ni(NO_3)_2$, déterminé par l'augmentation de masse, ne dépasse pas des valeurs comprises entre 3 et 4. Par contre, les préparations (II) et (III) donnent des solvates cristallisés bleu, d'aspect comparable, avec des rendements respectifs de l'ordre de 25 et 100 % par rapport au nitrate de nickel.

L'analyse chimique des échantillons obtenus par ces deux dernières méthodes permet d'affirmer que les préparations en milieu aqueux ou anhydre conduisent à un même solvate uniquement amminé, mais contenant toujours un excès de 0,3 à 1 mole d'ammoniac par rapport à la composition de l'hexammine : $Ni(NO_3)_2$, 6,3 à 7 NH_3. L'examen radiocristallographique de ces mêmes échantillons par la méthode des poudres confirme leur identité : les résultats sont en accord avec la structure proposée par Wyckoff (maille cubique T_h^6, $a = 10{,}96$ Å, $Z = 4$) (5). Les spectres infrarouge et de résonance paramagnétique électronique, également identiques pour les préparations des deux types, seront décrits ultérieurement (10).

La pyrolyse sous vide dynamique (10^{-1} à 10^{-3} torr) a été étudiée entre la température ambiante et 400°C à l'aide d'une thermobalance « Ugine-Eyraud » modèle B 60.

Lorsque la vitesse de chauffage est supérieure à 50°C/h, on ne décèle aucune étape intermédiaire avant d'obtenir l'oxyde NiO impur. Ce résultat est conforme aux observations de George et Wendlandt ([11]). Toutefois,



Courbe I : Thermogravimétrie, 10°C/h, 100 mg.
» II : A. T. D. normale, 300°C/h, 300 mg.
» III : Micro-A. T. D., 600°C/h, quelques milligrammes.

avec une montée de température de 10°C/h, on observe un premier palier incliné entre 95 et 120°C et un second entre 140 et 200°C (courbe I). L'analyse chimique montre que seul NH_3 s'élimine progressivement. Les paliers indiqués correspondent à des rapports molaires $NH_3/Ni(NO_3)_2$ respectivement compris entre 3 et 4 et voisin de 2; il n'est pas possible de déceler sur le thermogramme le départ de l'ammoniac surstœchiométrique ni le passage par le nitrate de nickel non solvaté.

L'analyse thermique différentielle (A. T. D.) a été effectuée dans des conditions de vide dynamique analogues à celles de la thermogravimétrie Deux courbes ont été obtenues, d'une part en A. T. D. normale (courbe II).

d'autre part en micro-A. T. D. (courbe III) ([12]). Les résultats sont bien concordants, toutefois il apparaît une meilleure séparation des pics ainsi que quelques effets supplémentaires dans le diagramme de micro-A. T. D.

Le premier pic endothermique à 120°C correspond à la transformation conduisant à un rapport molaire $NH_3/Ni(NO_3)_2$ compris entre 3 et 4. Il présente un épaulement, ou un dédoublement attribuable au départ d'ammoniac surstœchiométrique, suivant la teneur en celui-ci.

Les deux pics endothermiques à 170 et 190°C sont associés à la formation du produit présentant un rapport molaire $NH_3/Ni(NO_3)_2$ voisin de 2 et à la fusion non congruente qui l'accompagne.

L'ensemble des trois pics observés au-dessus de 190°C correspond à une décomposition complexe en oxyde de nickel. Nous pensons que le premier effet endothermique est lié au départ de la majeure partie de l'ammoniac résiduel. La décomposition du nitrate restant s'accompagnerait d'une oxydation des dernières traces d'ammoniac par l'ion NO_3^-, d'où le renversement bref du sens de la thermicité. Enfin le dernier effet endothermique est dû à la décomposition finale en NiO. Un tel mécanisme suppose que le caractère oxydant du nitrate de nickel augmente au fur et à mesure que diminue son degré de solvatation. Des considérations thermodynamiques étayant cette hypothèse seront présentées par ailleurs.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

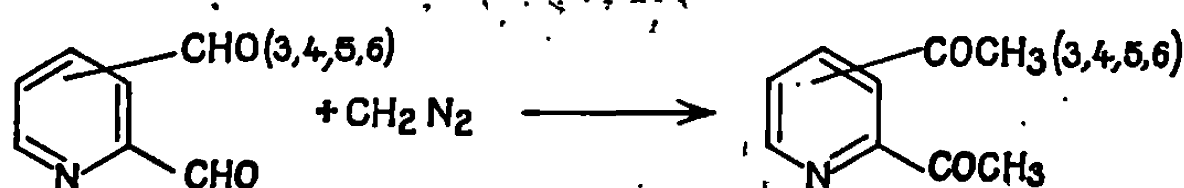
([1]) R. Schwarz, *J. prakt. Chem.*, 51, 1850, p. 319.
([2]) O. L. Erdmann, *J. prakt. Chem.*, 97, 1866, p. 395.
([3]) A. Laurent, *Ann. Chim. Phys.*, 36, 1852, p. 352.
([4]) G. André, *Comptes rendus*, 106, 1888, p. 936.
([5]) R. W. G. Wyckoff, *Amer. J. Sc.*, 1, 1921, p. 127; *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1239.
([6]) H. J. S. King, A. W. Cruse et F. G. Angell, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2928.
([7]) F. Ephraïm, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 3106.
([8]) R. B. Holt et G. W. Watt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 988.
([9]) M. Prost, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1963; M. Prost et J. Robin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1097.
([10]) M. Prost et P. Pichat (à paraître).
([11]) T. D. George et W. W. Wendlandt, *J. inorg. nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 395.
([12]) C. Mazières, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2990; 249, 1959, p. 540.

(*Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône*
et *Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du diazométhane sur les diformyl-pyridines.* Note (*) de MM. Michel Alas, Guy Quéguiner et Paul Pastour, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié l'action du diazométhane sur les diformyl-2.3, -2.4, -2.5 et -2.6 pyridines et nous avons ainsi obtenu les diacétyl-pyridines correspondantes; nous avons également isolé et identifié au cours de ces synthèses des acétyl-formyl-pyridines.

Les diformyl-2.3, -2.4, -2.5 et -2.6 pyridines [1] que nous avons décrites par ailleurs sont transformées, par le diazométhane en excès, en diacétyl-pyridines :



Le rendement de cette réaction dépend étroitement de la pureté de la diformyl-pyridine.

Les diacétyl-2.5 et -2.6 pyridines sont identiques aux produits obtenus respectivement par M. Prostenik et L. Filipovic [2] et R. Lukes et M. Pergal [3] qui ont transformé les diesters correspondants en utilisant la méthode de Claisen.

De même, la diacétyl-2.3 pyridine est identique au produit isolé par A. Luettringhaus et K. Baur [4] au cours de l'ozonolyse de la diméthyl-5.8 quinoléine.

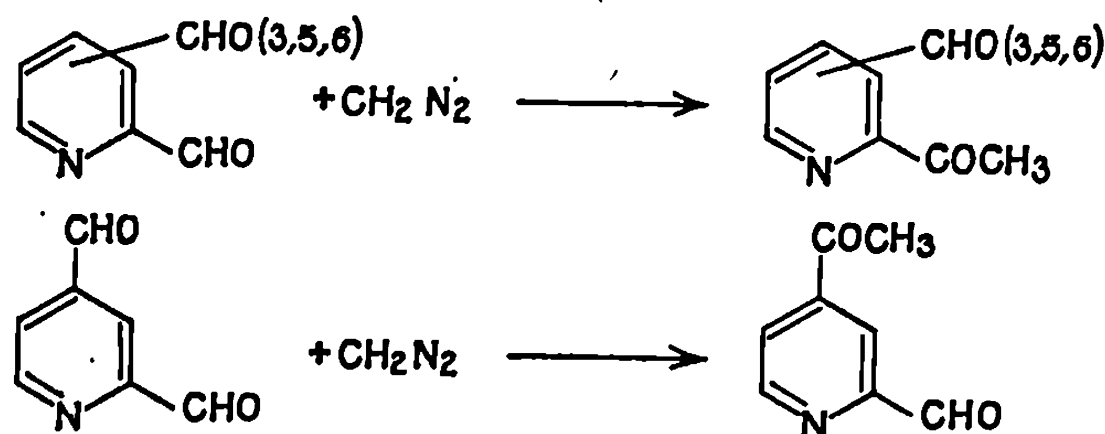
La diacétyl-2.4 pyridine n'a pas encore été décrite.

Cristaux blancs. F 71°C.

Analyse : $C_9H_9NO_2$, calculé %, C 66,24; H 5,56; N 8,58; trouvé %, C 66,5; H 5,5; N 8,7.

Nous l'avons également obtenue à partir de la pyridine dicarboxylate d'éthyle, en employant la méthode de Claisen.

L'étude en chromatographie en phase gazeuse de la réaction du diazométhane sur les diformyl-pyridines permet d'observer la formation intermédiaire de formyl-acétyl-pyridines. Ces composés peuvent être préparés en faisant agir une mole de diazométhane sur une mole de diformylpyridine; on les isole par chromatographie en phase liquide sur silice.



Nous avons ainsi obtenu :

1. la formyl-3 acétyl-2 pyridine. F 57°C.

Analyse : $C_8H_7NO_2$, calculé %, C 64,42; H 4,73; N 9,39; trouvé %, C 64,6; H 4,8; N 9,3.

2. la formyl-2 acétyl-4 pyridine. F 105-106°C.

Analyse : $C_8H_7NO_2$, calculé %, C 64,42; H 4,73; N 9,39; trouvé %, C 64,4; H 4,7; N 9,4.

3. la formyl-5 acétyl-2 pyridine. F 64-65°C.

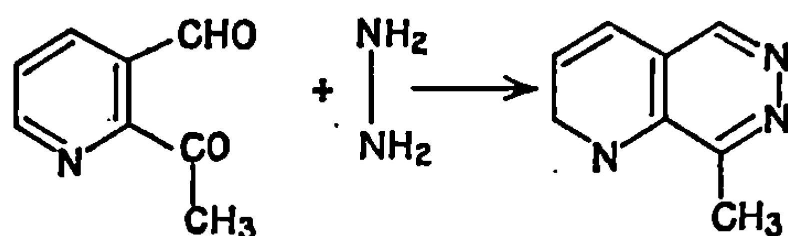
Analyse : $C_8H_7NO_2$, calculé %, C 64,42; H 4,73; N 9,39; trouvé %, C 64,1; H 4,8; N 9,1.

4. la formyl-6 acétyl-2 pyridine. F 76°C.

Analyse : $C_8H_7NO_2$, calculé %, C 64,42; H 4,73; N 9,39; trouvé %, C 64,0; H 4,9; N 9,2.

Ce dernier produit a été décrit par W. Mathes et W. Sauermilch [5].

La formyl-3 acétyl-2 pyridine se condense sur l'hydrazine pour donner la méthyl-8 pyrido-[2.3-*d*] pyridazine déjà isolée par W. Armarego [6] et nous [7].



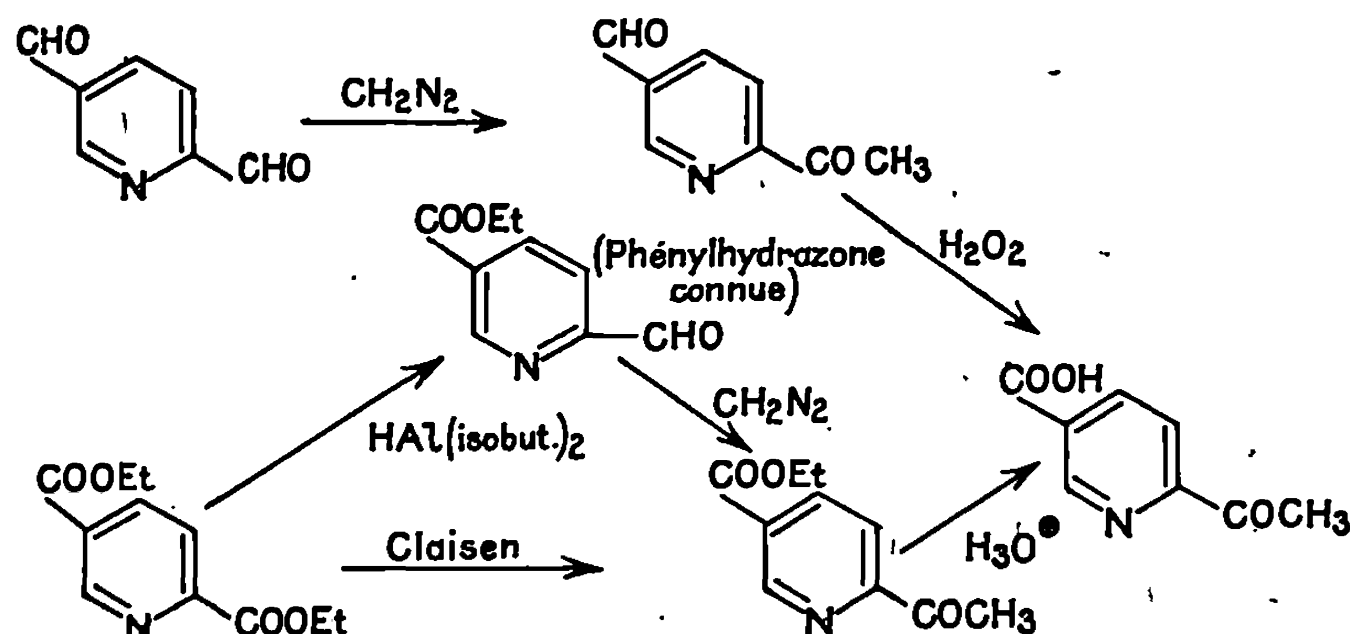
Ce fait permet de déterminer les positions des fonctions aldéhyde et acétyle.

De plus, la présence dans le spectre de R. M. N. d'un couplage à longue distance entre le proton aldéhydique et le proton 5 permet d'assigner à la fonction aldéhyde le sommet 3, ce qui confirme également la structure proposée. Ce type de couplage s'observe en effet dans les spectres de R. M. N. de la formyl-3 pyridine [8] et de la diformyl-2.3 pyridine [1].

La formyl-2 acétyl-4 pyridine est identifiée par sa transformation en acide acétyl-4 pyridine carboxylique-2 (F 155°C) qui est ensuite décarboxylé en acétyl-4 pyridine identifiée par son spectre infrarouge.

Analyse de l'acide acétyl-4 pyridine carboxylique-2 : $C_8H_7NO_3$, calculé %, C 58,18; H 4,27; N 8,48; trouvé %, C 58,0; H 4,3; N 8,4.

La structure de la formyl-5 acétyl-2 pyridine s'établit au moyen des réactions suivantes :



L'eau oxygénée oxyde la formyl-5 acétyl-2 pyridine en acide acétyl-2 pyridine carboxylique-5. F 173°C.

Analyse : $C_8H_7NO_3$, calculé %, C 58,18; H 4,27; N 8,48; trouvé %, C 58,0; H 4,4; N 8,4.

Nous n'avons pas réussi à décarboxyler ce composé, ce qui tend à indiquer que la fonction acide est en 3, position où la décarboxylation est difficile sur la pyridine.

Le même composé est synthétisé par une autre voie : la pyridine dicarboxylate d'éthyle-2.5 est réduite sélectivement par l'hydrure de diisobutylaluminium, en formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-5, dont la phénylhydrazone est identique à celle décrite par W. Mathes et W. Sauermilch ([9]).

Le diazométhane transforme cet aldéhyde ester en acétyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-5.

Analyse : $C_{10}H_{11}NO_3$, calculé %, C 62,16; H 5,74; N 7,25; trouvé %, C 62,4; H 6,2; N 7,3.

Notons que cet aldéhyde ester peut s'obtenir par réaction de Claisen sélective sur la pyridine dicarboxylate d'éthyle, résultat prévisible car la réaction de Claisen se fait sur un ester pyridinique plus aisément en position α qu'en position β.

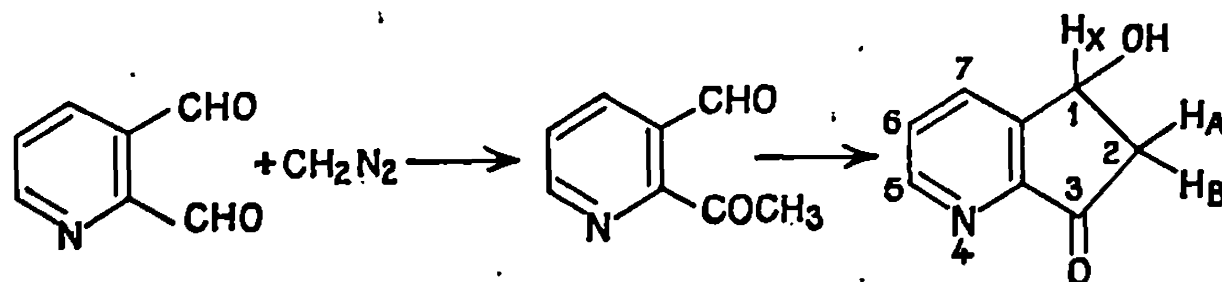
Enfin l'acétyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-5 est hydrolysée en acide acétyl-2 pyridine carboxylique-5.

En faisant réagir le diazométhane sur la diformyl-2.3 pyridine, nous avons obtenu en plus de l'acétyl-2 formyl-3 pyridine, l'hydroxy-1 pyrindanone-3. F 143°C.

Analyse : $C_8H_7NO_2$, calculé %, C 64,42; H 4,73; N 9,39; trouvé %, C 64,6; H 4,9; N 9,1.

Spectre de R. M. N. : H_6, 8,88.10^{-6}; H_5, 7,46; H_4, 8,1; H_x, 5,46; H_A, 3,23 (J_{Ax} = 6 Hz) (J_{AB} = 18 Hz); H_B, 2,82 (J_{BX} = 4 Hz).

Nous pensons que ce produit résulte d'une réaction de cétolisation intramoléculaire de la formyl-3 acétyl-2 pyridine.



Le tableau suivant donne les spectres de R. M. N. des différents produits décrits.

TABLEAU

	Protons aromatiques.					Protons fonctionnels.				
Produits.	2.	3.	4.	5.	6.	2.	3.	4.	5.	6.
Diacétyl-2.3 pyridine.	–	–	7,71	7,5	8,7	2,7	2,48	–	–	–
Diacétyl-2.4 pyridine.	–	8,4	–	7,9	8,83	2,76	–	2,67	–	–
Diacétyl-2.5 pyridine.	–	8,08	8,19	–	9,18	2,75	–	–	2,69	–
Diacétyl-2.6 pyridine.	–	8,2	8,2	8,2	–	2,8	–	–	–	2,8
Diacétyl-3.5 pyridine.	9,42	–	8,8	–	9,42	–	2,7	–	2,7	–
Formyl-3 acétyl-2 pyridine...........	–	–	8,2	7,6	8,85	2,81	10,5	–	–	–
	–			(J = 1,5 Hz)			(J = 1,5 Hz)		–	–
Formyl-2 acétyl-4 pyridine...........	–	8,41	–	7,9	8,91	10,14	–	2,74	–	–
Formyl-5 acétyl-2 pyridine...........	–	8,15	8,44	–	9,24	2,75	–	–	8,15	–
Formyl-6 acétyl-2 pyridine...........	–	8,15	8,15	8,15	–	2,8	–	–	–	10,12
Acide acétyl-2 pyridine carboxylique-5.....	–	8,26	8,63	–	9,50	2,82	–	–	–	–
Acide acétyl-4 pyridine carboxylique-2.....	–	8,39	–	8,15	9,02	–	–	2,73	–	–
Acétyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-5.	–	8,11	8,47	–	9,31	2,75	–	–	–	–
Formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-5.	–	8,12	8,60	–	9,49	10,27	–	–	–	–

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) G. Quéguiner et P. Pastour, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1335.
(2) M. Prostenik et L. Filipovic, *Archiv. Kemi*, 18, 1946, p. 3.
(3) R. Lukes et M. Pergal, *Chem. Listy*, 52, 1958, p. 68.
(4) A. Luettringhaus et K. Baur, *Ger.*, 1, 199, p. 268.
(5) W. Mathes et W. Sauermilch, *Chemiker Zig.*, 80, 1956, p. 475.
(6) W. Armarego, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 6073.
(7) G. Quéguiner et P. Pastour, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1459.
(8) V. Kowalewski et D. Kowalewski, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 273.
(9) W. Mathes et W. Sauermilch, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 882.

(*Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction d'époxydes* trans *de chalcones par* AlH_4Li *et par hydrogénation sur oxyde de platine.* Note (*) de MM. JEAN CHOPIN et GUISEPPE PICCARDI, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction de l'époxyde *trans* de la chalcone par AlH_4Li ne donne pas le diphényl-1.3 propanediol-1.2 *thréo*, mais un mélange de diphényl-1.3 propanediol-1.2 *érythro* (67 %) et de diphényl-1.3 propanediol-1.3 racémique (33 %). L'hydrogénation du même époxyde sur PtO_2 donne 82 % de diol-1.2 *érythro* et 18 % de diol-1.3 racémique. Cependant, la réduction par AlH_4Li de l'époxyde *trans* de la benzyloxy-2' chalcone ne donne que le (benzyloxy-2' phényl)-1 phényl-3 propanediol-1.2 *érythro*.

Bonner et Raunio [1] ont récemment préparé les diastéréoisomères *érythro* et *thréo* du diphényl-1.3 propanediol-1.2 (II *a*) et les dibenzoates (II *b*) correspondants à partir des diphényl-1.3 propènes *cis* et *trans* par *cis*-hydroxylation et *trans*-benzoylation. Le diol *érythro*, F 84°, était identique au produit obtenu par Herz [2] dans l'hydrogénation sur oxyde de platine de l'oxyde de benzalacétophénone (I *a*) ou époxyde *trans* de chalcone [3]. Le point de fusion du diol *thréo*, F 60-63°, était très voisin de celui (F 65-66°) du produit obtenu par Trevoy et Brown [4] dans la réduction par AlH_4Li de (I *a*).

Ayant entrepris une étude de la réduction des époxydes de chalcones benzyloxylées ou méthoxyméthoxylées en 2' [5], nous avons cherché à préparer les diastéréoisomères de (II *a*) à partir de l'époxyde de chalcone suivant [2] et [4] pour en déterminer les spectres de R. M. N.

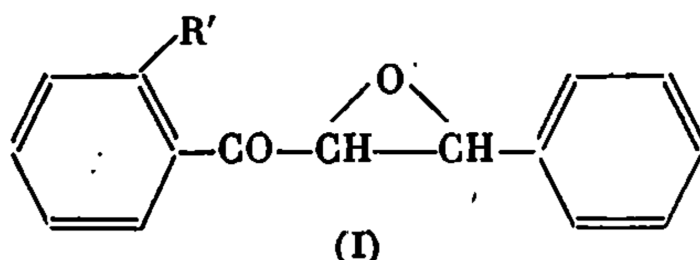
La réduction de (I *a*) selon Herz [2] nous a conduits, après benzoylation du produit brut de la réaction, au dibenzoate du diphényl-1.3 propanediol-1.2 *érythro* (II *b*), F 154° [litt. 157° [2], 154-155° [1]]; Rdt 75 %.

L'analyse du spectre de R. M. N. ($CDCl_3$, 60 Me) confirme la structure proposée avec les deux protons du méthylène en 3 équivalents; δ^{TMS} (10^{-6}) H_1 6,32 (*d*), H_2 5,90 (hexet), H'_3 et H''_3 3,10 (*d*); J (Hz) H_1H_2 4,4, $H_2H'_3 = H_2H''_3$ 6,2.

La saponification de ce dibenzoate donne le diol *érythro* (II *a*), F 84° [litt. 84° [2], 82-84° [1]], dans lequel les deux protons en 3 ne sont plus équivalents; H_1 4,55 (*d*), H'_3 2,57 (*d*), H''_3 2,52 (*d*). Après addition de CF_3COOH, le proton H_2 donne un pseudoquintet décomposable en un octet dans lequel apparaissent les différentes constantes de couplage J (Hz) H_1H_2 4,5, $H_2H''_3$ 9, $H_2H'_3$ 4,5.

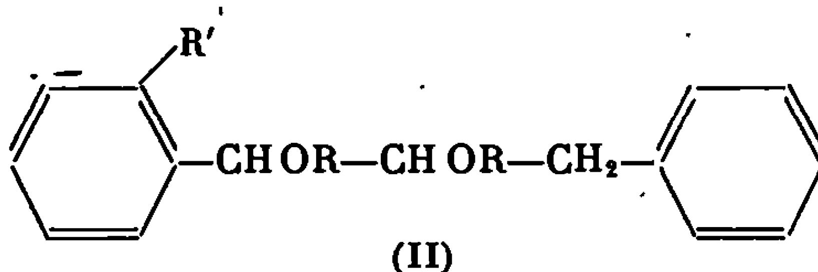
Au contraire, la réduction de (I *a*) selon Trévoy et Brown [4] ne nous a pas donné le diol *thréo* attendu. Après benzoylation du produit brut de la réaction, nous avons obtenu par cristallisation fractionnée deux dibenzoates différents. Le premier, F 154°, a été identifié avec le dibenzoate du diphényl-1.3 propanediol-1.2 *érythro* précédent, ce qui confirme les résultats de Herz [2] qui, dans les mêmes conditions, avait

obtenu avec un rendement de 50 % le dibenzoate F 157° donnant par saponification le diol F 84°. Le second, F 118°, présentait un spectre de R. M. N. totalement différent, avec deux triplets symétriques (δ 6,15 et $2{,}68 . 10^{-6}$; J 7 Hz) correspondant chacun à deux protons. La saponification de ce dibenzoate conduisit à un diol, F 130°, dont le spectre de R. M. N. contenait deux triplets (δ 4,87 et $2{,}08 . 10^{-6}$; J 6 Hz) équidistants d'un pic correspondant à deux protons et disparaissant par addition de CF_3COOH. Ce spectre paraissant en accord avec une structure de diphényl-1.3 propanediol-1.3 (III *a*), décrit sous la forme racémique, F 130°, et sous la forme méso, F 108° [6], nous avons préparé la forme racémique selon [6] par réduction du dibenzoylméthane par BH_4K. Le diol ainsi obtenu et son dibenzoate présentaient les mêmes propriétés (F, spectres infrarouge et R. M. N.) que les produits de réduction de l'époxyde de chalcone.



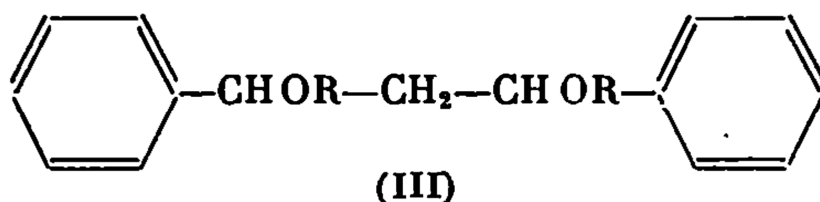
(I)

a. R' = H;
b. R' = $—OCH_2C_6H_5$.



(II)

a. R = H;
b. R = $—CO—C_6H_5$;
c. R = H, R' = $—OCH_2C_6H_5$,
d. R = $—COCH_3$, R' = $—OCH_2C_6H_5$;
e. R = H R' = OH;
f. R = $—COCH_3$, R' = $—OCOCH_3$.



(III)

a. R = H;
b. R = $—CO—C_6H_5$.

Nous avons donc repris la réduction de (I *a*) selon Trevoy et Brown [4] en cristallisant cette fois le produit brut de réaction dans le mélange acétate d'éthyle-hexane. Les cristaux obtenus présentaient une fusion pâteuse entre 60 et 70° et un spectre de R. M. N. résultant de la superposition des spectres du diol-1.2 *érythro* (67 %) et du diol-1.3 racémique (33 %), dont les proportions purent être facilement déterminées par comparaison des signaux respectifs du groupement CH_2.

Dans son étude de l'hydrogénation catalytique de (I *a*), Herz [2] avait pu isoler dans la réduction par le nickel Raney une faible quantité d'un produit F 128° qu'il avait considéré comme l'autre diastéréoisomère du

diphényl-1.3 propanediol-1.2. Bonner et Raunio ([4]) ayant suggéré que ce produit pourrait être en fait le diphényl-1.3 propanediol-1.3 racémique F 130°, nous avons étudié le spectre de R. M. N. du diol obtenu par cristallisation directe dans le mélange acétate d'éthyle-hexane du produit brut de l'hydrogénation de (I) sur PtO_2. Nous y avons effectivement retrouvé la superposition des spectres du diol-1.2 *érythro* (82 %) et du diol-1.3 racémique (18 %).

Verma et Bokadia ([7]) ayant attribué au produit (F 80-81°) de réduction de l'époxyde *trans* ([8]) de benzyloxy-2′ chalcone (I *b*) par AlH_4Li la structure d'un (benzyloxy-2′ phényl)-1 phényl-3 propanediol-1.2 (II *c*) nous avons cherché à en préciser la nature. Nous avons effectivement obtenu par acétylation du produit brut de la réaction un diacétate F 112° (Rdt 80 %) chromatographiquement homogène dont la saponification donne le diol F 80°.

Le spectre de R. M. N. du diacétate confirme la structure (II *d*) proposée par Verma et Bokadia ([7]) avec les deux protons du méthylène en 3 non équivalents; H_1 6,52 (*d*), H_2 6,65 (pseudoquintet décomposable en octet), H'_3 2,87 (*d*), H''_3 2,82 (*d*); J H_1H_2 4,2, $H_2H''_3$ 8,4, $H_2H'_3$ 4,6.

Par hydrogénolyse de (II *c*) sur charbon palladié, nous avons obtenu l'*(hydroxy-2′ phényl)*-1 *phényl*-3 *propanediol*-1.2 (II *c*), F 110°, dont le *triacétate* (II *f*), F 116° présente un spectre de R. M. N. dans lequel les deux protons du méthylène en 3 sont équivalents; H_1 6,28 (*d*), H_2 5,41 (hexet), H'_3 et H''_3 2,87 (*d*); J H_1H_2 4,6, $H_2H'_3 = H_2H''_3$ 6,6.

Les constantes de couplage entre les protons H_1, H_2 et H_3 de (II *d*) et (II *f*) sont très voisines de celles observées avec (II *a*) et (II *b*), ce qui permet de penser que le diol (II *c*) présente comme (II *a*) la configuration *érythro*.

Nous n'avons pu mettre en évidence aucun signal attribuable à la présence de diol-1.3.

En conclusion, si la réduction par AlH_4Li de l'époxyde *trans* de la chalcone conduit à un mélange de diol-1.2 *érythro* et de diol-1.3 racémique, en revanche celle de l'époxyde *trans* de la benzyloxy-2′ chalcone ne donne que le diol-1.2 *érythro*.

(*) Séance du 30 septembre 1968.

(1) *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 291.
(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2928.
(3) H. H. Wasserman et N. E. Aubrey, *Ibid.*, 77, 1955, p. 590.
(4) *Ibid.*, 71, 1949, p. 1675.
(5) G. Piccardi, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, n° 291, Lyon, 1968.
(6) J. Dale, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 911.
(7) *J. Indian Chem. Soc.*, 42, 1965, p. 399.
(8) J. Chopin et P. Durual, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3350.

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.)*

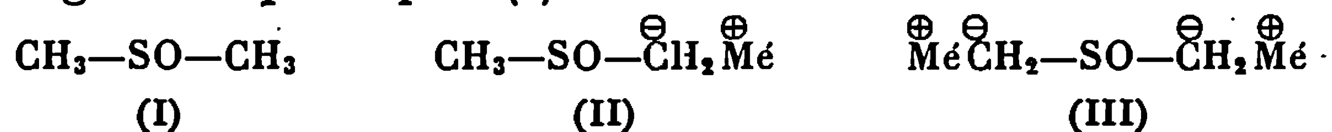
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation du diméthylsulfoxyde dans l'ammoniac liquide.* Note (*) de M. **Henri Moskowitz**, Mme **Janine Blanc-Guenée** et M. **Marcel Miocque**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le monoanion du DMSO, formé par action d'une base forte, était déjà connu pour les condensations qu'il donne avec les carbonylés et les esters. La réaction du DMSO dans l'ammoniac liquide avec deux équivalents d'amidure alcalin donne naissance à un dianion $^{\ominus}CH_2—SO—CH_2^{\ominus}$ qui a été mis en évidence notamment par ses produits d'alcoylation.

L'ammoniac liquide demeure, en dépit de certains inconvénients, un excellent solvant pour les réactions d'alcoylation par l'intermédiaire des dérivés métalliques (1). Nos recherches actuelles dans le domaine des molécules soufrées susceptibles d'applications thérapeutiques (2) nous ont, pour cette raison, amenés à étudier l'alcoylation des sulfoxydes dans ce milieu.

Une observation publiée tout récemment par Kaiser et Beard (3) nous incite à faire connaître, dès maintenant, des résultats qui devaient faire l'objet d'une publication d'ensemble et dont les événements extérieurs au Laboratoire ont retardé la divulgation.

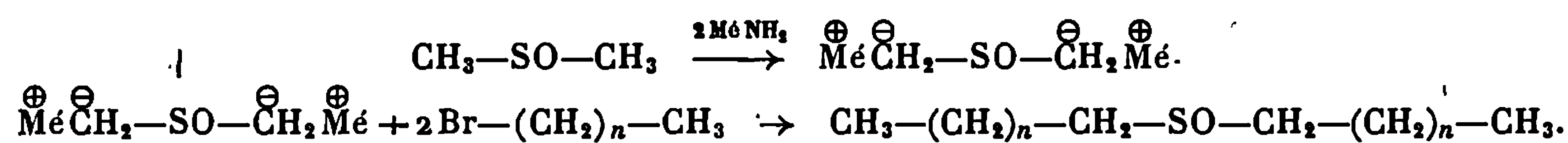
Les dérivés monométalliques (II) du diméthylsulfoxyde (DMSO) (I) sont connus depuis les travaux de Corey et coll. [(4), (5)] : préparés en général dans un excès de ce réactif, ils réagissent avec les carbonylés et les esters, se combinent aux arynes (5), mais se laissent malaisément alcoyler par les dérivés halogénés aliphatiques (6) :



$$CH_3—SO—CH_3 \quad (I) \qquad CH_3—SO—\overset{\ominus}{C}H_2\overset{\oplus}{M}é \quad (II) \qquad \overset{\oplus}{M}é\overset{\ominus}{C}H_2—SO—\overset{\ominus}{C}H_2\overset{\oplus}{M}é \quad (III)$$

Nous avons, pour notre part, effectué deux séries d'expériences en solvant ammoniac liquide. Dans un premier temps, le DMSO, réagissant mole à mole avec un amidure alcalin, est transformé en un dérivé monométallique (II) qui réagit avec les dérivés carbonylés et les esters : certains β-hydroxy et β-cétosulfoxydes ainsi préparés étaient déjà connus (5), d'autres termes, non encore décrits à notre connaissance vont faire l'objet d'une prochaine publication. En ce qui concerne l'alcoylation du monoanion (II), elle n'a pas donné les résultats escomptés, car elle conduit à des mélanges de produits inséparables.

Nous avons alors opposé, toujours en solvant ammoniac, deux moles d'amidure alcalin à une mole de DMSO et fait réagir ensuite des dérivés halogénés de divers types. Les bromures aliphatiques primaires réagissent normalement en opérant une double substitution, témoin de la formation d'un dianion (III) dérivé du DMSO :



$$CH_3—SO—CH_3 \xrightarrow{2\,MéNH_2} \overset{\oplus}{M}é\overset{\ominus}{C}H_2—SO—\overset{\ominus}{C}H_2\overset{\oplus}{M}é.$$

$$\overset{\oplus}{M}é\overset{\ominus}{C}H_2—SO—\overset{\ominus}{C}H_2\overset{\oplus}{M}é + 2\,Br—(CH_2)_n—CH_3 \rightarrow CH_3—(CH_2)_n—CH_2—SO—CH_2—(CH_2)_n—CH_3.$$

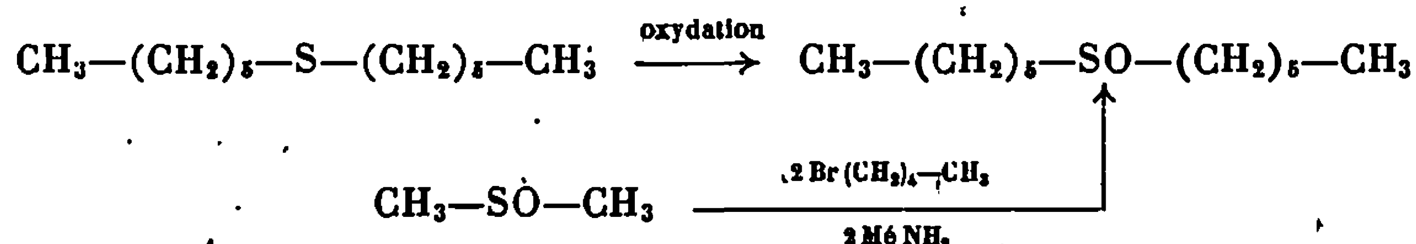
Ont été préparés les termes suivants :

$n = 3$; F 62°C; Mann et Purdie [7] indiquent F 60°C;

$n = 4$; F 60°C; Jerchel et coll. [8] indiquent F 60°C;

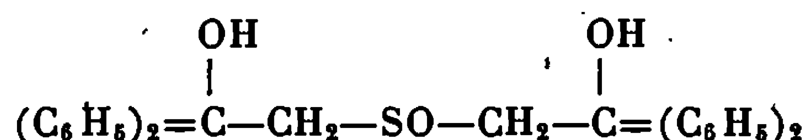
$n = 11$; F 90°C.

La structure symétrique de ces dérivés dialcoylés du DMSO est prouvée par l'examen des spectres de R. M. N., par la comparaison des constantes physiques avec les données de la bibliographie et enfin, dans un cas, par le recours à un autre mode de synthèse (oxydation d'un sulfure d'alcoyle) :



Les halogénures secondaires et tertiaires (bromures d'isoamyle et de *t*-butyle) ne donnent pas la substitution attendue, pas plus que les dérivés dihalogénés (chlorobromobutane, dibromobutane) ni les amines chlorées du type $Cl-CH_2-CH_2-N<$.

L'existence du dianion (III) a, de plus, été vérifiée par l'isolement de son produit de condensation avec la benzophénone; le point de fusion du di-β-hydroxysulfoxyde ainsi formé :



est de 160°C, ce qui est en accord avec les résultats de Kaiser et Beard [3] (F, 157,5-159°C).

En résumé, l'emploi de l'ammoniac liquide comme solvant pour l'alcoylation du DMSO ne permet pas de résoudre le problème de la monoalcoylation, mais il autorise l'accès à certains de ses dérivés dialcoylés. Ce travail apporte, en outre, une confirmation des récentes observations qui font état de l'existence d'un dianion dérivé du DMSO [3].

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) M. Miocque et M. Duchon d'Engenières, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 123.

(2) J. A. Gautier, M. Miocque, H. Moskowitz et J. Blanc-Guenée, *Ann. Pharm. fr.* (sous presse).

(3) E. M. Kaiser et R. D. Beard, *Tetrahedron Letters*, 21, 1968, p. 2583.

(4) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. chem. Soc.*, 84, 1962, p. 866.

(5) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1345.

(6) D. E. O'Connor et W. I. Lyness, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1620.

(7) G. Mann et D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1549.

(8) D. Jerchel, L. Dippelhofer et D. Renner, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 947.

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté de Pharmacie de Paris,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation sélective des alcools par le carbonate d'argent.* Note (*) de MM. MARCEL FETIZON et MICHEL GOLFIER, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le carbonate d'argent précipité sur célite constitue un excellent réactif d'oxydation des alcools primaires ou secondaires, qui fournissent des aldéhydes ou des cétones avec des rendements élevés. Les autres groupements fonctionnels, même fragiles, ne sont pas affectés. L'encombrement stérique joue un rôle important : les alcools encombrés ne sont pas oxydés. L'oxydation sélective des alcools allyliques est possible en utilisant l'acétone ou le méthanol comme solvant.

L'élégance des réactions qui s'effectuent à l'interface d'un solide et de la solution est bien connue (hydrogénation catalytique, oxydation par MnO_2, réactions catalysées par des résines échangeuses d'ions, etc.) : l'isolement du produit souhaité ne nécessite qu'une filtration et l'évaporation du solvant.

On a donc cherché s'il existait un sel métallique insoluble dans les solvants organiques usuels, satisfaisant en outre aux deux conditions suivantes :

a. le cation est un oxydant, réductible en métal facile à filtrer et ayant un potentiel redox suffisant pour le rendre susceptible d'oxyder un alcool;

b. l'acide formé par l'anion est aisément décomposable en fragments neutres, pour ne pas gêner l'isolement de la substance oxydée, ni modifier l'acidité du milieu.

Ainsi posé, le problème ne comporte pas beaucoup de solutions : on s'est limité aux carbonates. En dehors des carbonates alcalins et alcalino-terreux, très peu de ceux-ci sont définis. Parmi ces derniers, le carbonate d'argent est, *a priori*, convenable : le potentiel redox de la réaction $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ est voisin de 0,80 V.

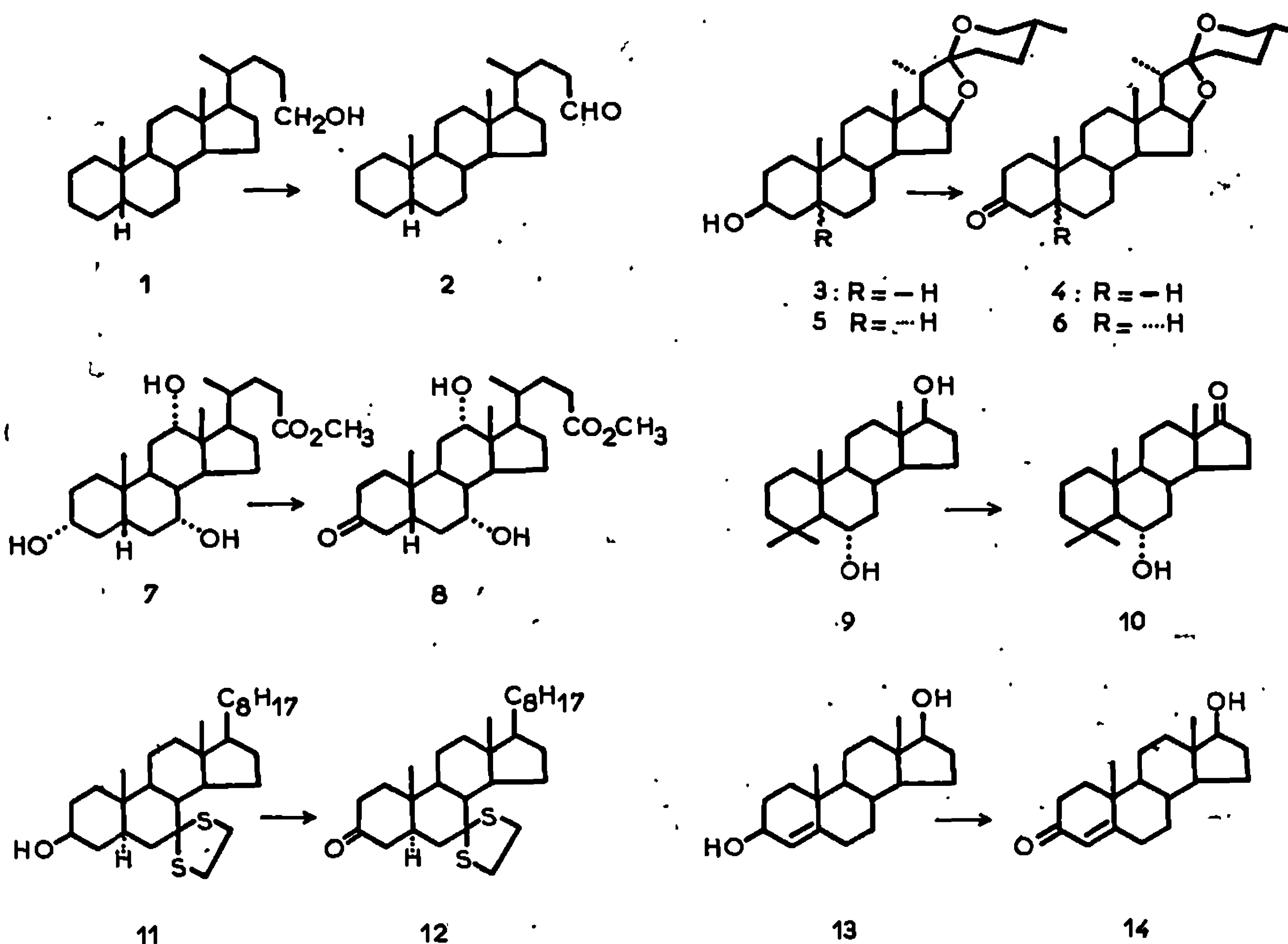
Un exemple d'oxydation par le carbonate d'argent a d'ailleurs été décrit par Rappoport et Reist (1), puis par King, Penprase et Klœtzel (2), qui ont oxydé la codéine en codéinone. Toutefois, la dihydrocodéine n'a pu être oxydée dans ces conditions (1).

Le carbonate d'argent fraîchement précipité s'est révélé très actif, mais malheureusement difficile à filtrer et à laver. Cet inconvénient est éliminé si la précipitation est effectuée en présence de célite (préalablement purifiée par lavage au méthanol contenant 10 % d'acide chlorhydrique concentré, puis à l'eau distillée jusqu'à neutralité et absence d'ion Cl^-, et séchage à 120°). Il semble que l'addition de célite, en augmentant la surface utile de l'oxydant, en augmente également l'efficacité. Les autres carbonates sont beaucoup moins bien définis. Aucun de ceux-ci (carbonates de cuivre, de mercure et de cobalt) ne s'est révélé supérieur, et de loin, au carbonate d'argent.

PRÉPARATION DU CARBONATE D'ARGENT SUR CÉLITE. — A 34 g (200 mmoles) de nitrate d'argent dissous dans 200 ml d'eau distillée, on ajoute 30 g de célite purifiée, et agite magnétiquement; lorsque la suspension est homogène, on y ajoute en quelques minutes et sous agitation, une solution de 30 g (105 mmoles) de CO_3Na_2, $10 H_2O$ dans 300 ml d'eau distillée [ou une solution de 21 g (210 mmoles) de CO_3HK dans la même quantité d'eau]. On agite pendant 10 mn après la fin de l'addition, filtre le précipité jaune vert et le lave à l'eau distillée jusqu'à neutralité. On le sèche pendant plusieurs heures au bain-marie, dans un évaporateur rotatif. Le réactif a alors l'aspect d'une poudre fine, d'une coloration variant du jaune vert au brun vert, suivant la durée du séchage. Il contient environ 1 mmole de CO_3Ag_2 pour 0,57 g.

La conservation du réactif est bonne, mais il est préférable de le préparer peu avant l'emploi dans le cas de produits fragiles.

Le procédé généralement employé pour l'oxydation d'une mmole d'alcool est le suivant : un excès (généralement 8 à 15 mmoles) de CO_3Ag_2 sur célite est mis en suspension dans 60 ml de benzène sec contenant l'alcool à oxyder; on distille azéotropiquement 20 ml de benzène pour achever le séchage de l'appareillage et des réactifs, puis le reflux est continué jusqu'à disparition de l'alcool (contrôle par chromatoplaque). Dans le cas de produits fragiles, on a intérêt à opérer sous azote. Quand la réaction est achevée, on filtre le solide, le lave au benzène et chasse le solvant : le résidu est l'aldéhyde ou la cétone, le plus souvent pur. On a ainsi obtenu les résultats suivants :



Alcool (1 m mole).	Ag_2CO_3 (m moles).	Solvant.	Temps de reflux.	Produit final.	Rdt (%).
Androstanol-3 β	8	Benzène	5 h	Androstanone-3	87
Androstanol-17 β	7,5	»	2 h 30	Androstanone-17	98,5
Androstanol-17 β	7,5	Acétone	7 h	Androstanol-17 β	99,5
Cholanol-24 (1)	24	Benzène	34 »	Cholanal-24 (2)	94,5
Smilagénine (3)	20	»	1 »	Smilagénone (4)	94
Tigogénine (5)	10	»	4 »	Tigogénone (6)	65
Hydroxy-3 β céto-12 cholanoate de méthyle	10	Toluène	21 »	Dicéto-3.12 cholanoate de méthyle	94
Trihydroxy-3 α, 7 α, 12 α cholanoate de méthyle (7)	30	Benzène	5 »	Céto-3 dihydroxy-7 α.12 α cholanoate de méthyle 8	90
Diméthyl-4.4 (5 α) androstanediol-6 α, 17 β (9).	8	»	2 »	Diméthyl-4.4 céto-17 (5 α) androstanol-6 α (10)	87,5
Éthylènedithio-7.7 cholestanol-3 β (11)	30	»	52 »	Ethylènedithio-7.7 cholestanone-3 (12)	61
Alcool anisique	4	»	6 »	Aldéhyde anisique	87 (*)
» anisique	4	CH_2Cl_2	9 »	Aldéhyde anisique	92 (*)
Nérol	4	Benzène	2 »	Néral	95
Géraniol	4	»	1 »	Géranial	97
Benzoïne	10	»	6 »	Benzile	90
Naphtohydroquinone	2,5	»	1 »	Naphtoquinone	100
Dihydroxy-3 β, 17 β androstène-4 (13)	10	Acétone	20 mn	Testostérone (14)	95

(*) Produit isolé sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazone.

On notera particulièrement :

a. La sensibilité du réactif à l'encombrement stérique, qui permet, en particulier, l'oxydation sélective de l'hydroxyle 3α du cholate de méthyle 7.

b. L'absence de réaction des groupes fonctionnels fragiles ou sensibles à l'hydrolyse : acétates, éthylènecétals, éthylènethiocétals, noyaux E et F des sapogénines 3 et 5.

Dans le benzène, les alcools primaires sont plus difficiles à oxyder que les alcools secondaires, qui s'oxydent eux-mêmes beaucoup moins vite que les alcools benzyliques ou allyliques; on peut également effectuer ces oxydations dans le toluène ou, pour les groupes hydroxyles très réactifs (alcools allyliques ou benzyliques, hydroquinones) dans le chlorure de méthylène ou le chloroforme. Par contre, dans l'acétone, l'androstanol 17β n'est pas attaqué; on peut, en opérant dans l'acétone, ou dans le méthanol, oxyder sélectivement les alcools allyliques, comme le montre la transformation du diol 13 en testostérone 14.

La firme Schering, New Jersey, U. S. A. nous a apporté son aide matérielle.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) H. Rappoport et H. N. Reist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 490.
(2) W. King, W. N. Penprase et M. C. Kloetzel, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3558.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Stéréochimie,*
Bâtiment 416, *Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de* N-*dialcoyloxamoyl*-1 *thiosemicarbazides*. Note (*) de MM. **Marcel Pesson** et **Michel Antoine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Selon la nature des agents de condensation, la cyclisation de la N-pentaméthylène-oxamoyl-1 méthyl-4 thiosemicarbazide conduit soit au mercapto-3 méthyl-4 N-pentaméthylènecarbamoyl-5 triazole-1.2.4, soit à la thioxo-3 méthyl-4 dioxo-5.6 hexahydrotriazine-1.2.4 dont la structure et les propriétés sont étudiées.

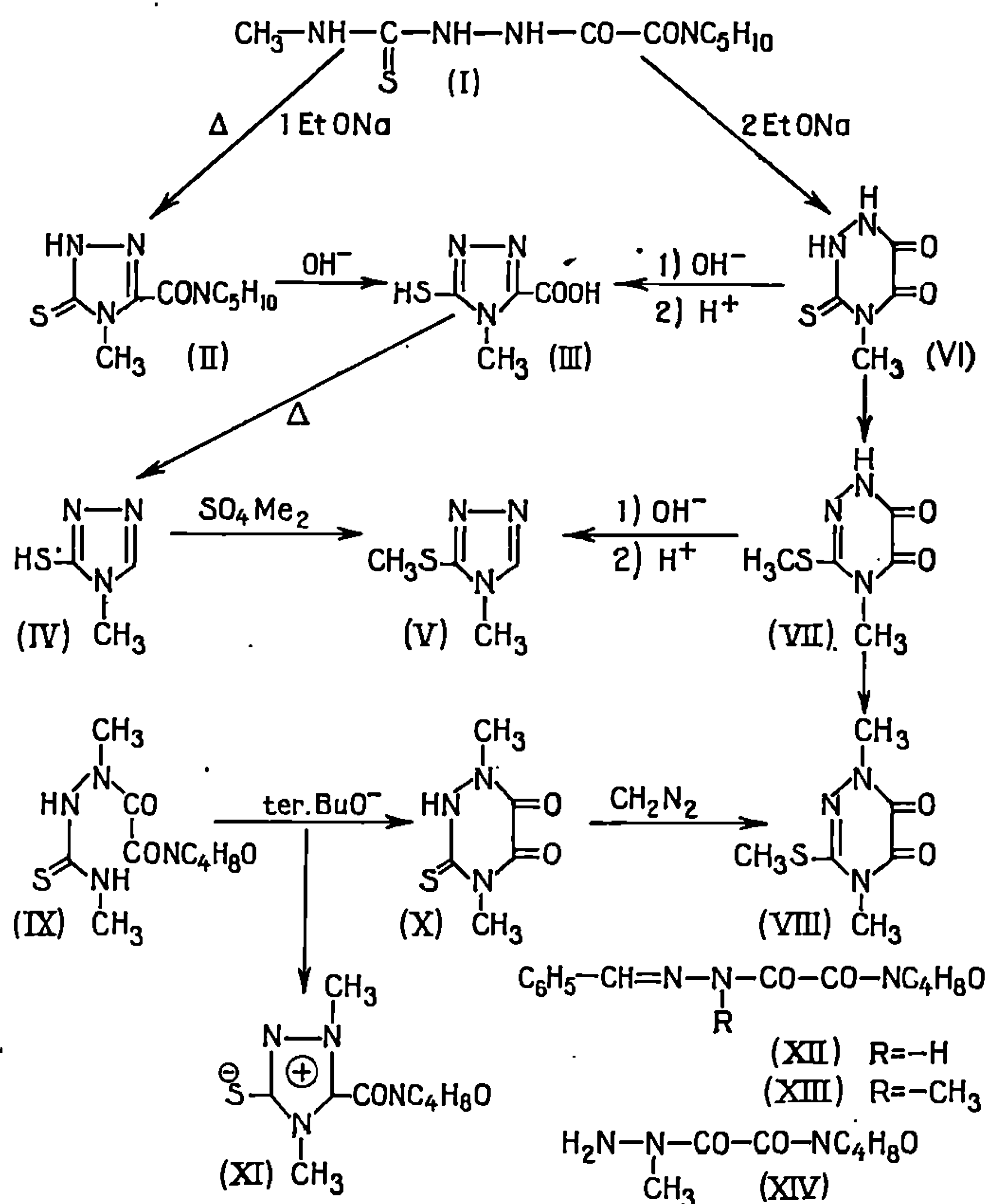
Les acyl-1 thiosemicarbazides peuvent être cyclisées en dérivés du mercapto-3 triazole-1.2.4, soit par chauffage, soit par action d'agents basiques (hydroxydes ou alcoolates alcalins) [(1), (5)]. Dans le but d'obtenir des amides tertiaires d'acides mercapto-3 alcoyl-4 triazolyl-5 carboxyliques, nous avons étudié la cyclisation de N-dialcoyloxamoyl-1 méthyl-4 thiosemicarbazides. Selon la nature des agents de cyclisation, et, dans le cas des agents basiques. suivant la proportion des réactifs, la réaction peut conduire soit aux amides attendus, soit à des dérivés de la thioxo-3 dioxo-5.6 hexahydrotriazine-1.2.4. A titre d'exemple, nous décrivons les résultats obtenus avec la N-pentaméthylèneoxamoyl-1 méthyl-4 thiosemicarbazide (I) [(F 175-176°) (2), préparée par action de l'isothiocyanate de méthyle sur la N_5-pentaméthylène semioxamazide (3)].

Au reflux du xylène durant 6 h, (I) donne le mercapto-3 méthyl-4 N-pentaméthylènecarbamoyl-5 triazole-1.2.4, F 224° qui existe à l'état solide sous la forme thioxo (II) : le spectre infrarouge (KBr) ne montre pas de vibration de valence —SH entre 2 500 et 2 600 cm^{-1}; ν(NH), 3100 cm^{-1}; ν(C=O), 1613 cm^{-1} (F). La saponification conduit à l'acide (III), F 190-192° (décomposition) [ν(C=O), 1730 cm^{-1}], dont la décarboxylation thermique donne le mercapto-3 méthyl-4 triazole-1.2.4 (IV), F 168°, identique au produit connu (4). Par méthylation de (IV) (SO_4Me_2 en milieu alcalin) on obtient le méthylmercapto-3 méthyl-4 triazole-1.2.4 (V), hygroscopique, F 46°; son iodhydrate est décrit (5).

Dans l'éthanol à reflux (6 h), la cyclisation de (I) (1 mole) en présence d'éthylate de sodium (1 mole) conduit à l'amide (II). Dans les mêmes conditions, le traitement de (I) (1 mole) par l'éthylate de sodium (2 mole) fournit un nouveau dérivé dont le sel disodique, peu soluble, précipite en partie au cours du chauffage. La solution aqueuse glacée du sel, acidifiée rapidement donne un précipité, recristallisable dans l'eau en retenant 1 mole de solvant; obtenu anhydre par recristallisation dans l'éthanol. L'analyse du produit anhydre (séché à 150° sous 10 mm) est en bon accord avec la composition de la thioxo-3 méthyl-4 dioxo-5.6 hexahydro-

triazine-1.2.4 (VI), F 220° (décomposition). Spectre ultraviolet (alcool) : maximums, 225 nm (ε 9 390), 280 nm (ε 16 380). Le spectre infrarouge (KBr), complexe, montre une absorption très importante (association) entre 3 300 et 3 650 cm^{-1} avec deux bandes fortes à 3 545 et 3 464 cm^{-1}, absorption importante entre 3 300 et 2 200 cm^{-1}. Bandes intenses à 1675 et 1625 cm^{-1}, moyenne à 1600 cm^{-1}.

La dioxotriazine (VI) est peu soluble dans la plupart des solvants. Ses solutions aqueuses ou alcooliques donnent une coloration violette



intense par $FeCl_3$. Fortement acide, elle est soluble à froid dans les solutions de carbonates alcalins. En solution aqueuse, à température ambiante, en présence d'une mole de NaOH, elle est stable et peut-être récupérée par acidification; avec un excès de soude, on observe une régression de cycle conduisant rapidement à l'acide mercapto-3 méthyl-4 triazolyl-5 carboxylique (III).

Par action du sulfate de méthyle (1 mole) sur le sel monosodique de la thioxo-3 méthyl-4 dioxo-5.6 hexahydro triazine-1.2.4 [préparé par dissolution de (VI) (1 mole) dans une solution de MeONa (1 mole) dans le méthanol], on obtient le dérivé S-méthylé (VII), F 249-250° (alcool). Spectre infrarouge diffus entre 3 300-2 700 cm^{-1} (association), maximums

à 3180 et 3010 cm^{-1} [ν(NH)]; 1710 cm^{-1} (F) et 1670 cm^{-1} (F) [ν(C=O)]; 1580 cm^{-1} [ν(C=N)]. Spectre ultraviolet (alcool), maximums : 220 nm (ε 8 920); 250 nm (ε 7 700) et 300 nm (ε 5 760). En solution alcaline, (VII) subit une régression de cycle, l'acide formé se décarboxylant lors de l'isolement en méthylmercapto-3 méthyl-4 triazole-1.2.4 (V).

La méthylation de (VII) (1 mole) par le sulfate de méthyle (1 mole) dans le méthanol en présence de MeONa (1 mole) conduit à la diméthyl-1.4 méthylmercapto-3 dioxo-5.6 tétrahydro-1.4.5.6 triazine-1.2.4 (VIII), F 205-206°. Spectre infrarouge : 1710 cm^{-1} (F), 1670 cm^{-1} (F) [ν(CO)], 1573 cm^{-1} [ν(C=N)]. Spectre ultraviolet (alcool) 257 nm (ε 8140), 305 nm (ε 5 280). En milieu alcalin, (VIII) subit une décomposition complexe avec formation de méthylmercaptan.

La diméthyl-1.4 diéthylèneoxyoxamoyl-1 thiosemicarbazide (IX) (1 mole), traitée par le tertiobutylate de potassium (1 mole) en solution dans l'alcool butylique tertiaire, à température ordinaire (2 h) fournit, après évaporation du solvant, reprise par l'eau glacée et acidification rapide la diméthyl-1.4 thioxo-3 dioxo-5.6 triazine-1.2.4 (X), F 268° (décomposition). Spectre infrarouge : 3 200-2 700 cm^{-1} (association), maximums à 3165 et 3 070 cm^{-1} [ν(NH)]; 1725 cm^{-1} (F) et 1675 cm^{-1} (F, doublet) [ν(C=O)]. Des eaux mères acides, on peut extraire par le chloroforme une petite quantité d'un composé F 197°, dont l'analyse, en bon accord avec la formule $C_9H_{14}NO_2S$ et le spectre infrarouge : absence de bande NH, 1652 (F) [ν(C=O)], sont conformes avec la structure de l'anhydro diméthyl-1.4 mercapto-3 N-diéthylèneoxycarbamoyl-5 triazolinium hydroxyde (XI) : il est connu que des composés de ce type se forment lors de la cyclisation d'acyl-1 thiosemicarbazides-1.4 disubstituées [(6), (7)].

La thioxo dioxohexahydrotriazine (X) est rapidement décomposée en milieu alcalin à température ordinaire. La solution dans le D. M. F., traitée par une solution éthérée de diazométhane donne la diméthyl-1.4 méthylmercapto-3 dioxo-5.6 tétrahydro-1.4.5.6 triazine-1.2.4 (VIII).

L'oxamoylthiosemicarbazide (IX) a été obtenue par les réactions suivantes : l'action de la N-diéthylèneoxyoxamoylhydrazine sur le benzaldéhyde conduit à la semioxamazone (XII), F 190°, dont la méthylation en milieu aqueux (NaOH (2 N) par le sulfate de méthyle fournit le dérivé N-méthylé (XIII), F 173°. L'hydrogénolyse de ce dernier (40 atm, charbon palladié, 60°) donne la méthyl-1 diéthylèneoxyoxamoyl-1 hydrazine (XIV), F 113° qui, traitée par l'isothiocyanate de méthyle, conduit à (IX), F 178-179°.

Les détails techniques concernant ce travail seront publiés dans une autre revue.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) M. PESSON, S. DUPIN et G. POLMANS, *Bul. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1581.

(2) Les points de fusion ont été déterminés au bloc Kofler, les produits décrits ont donné des résultats analytiques satisfaisants.

(3) F. J. WILSON et E. C. PICKERING, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 1155.

(4) M. FREUND, *Ber.*, 29, 1896, p. 2483.

(5) C. F. KROGER, W. SATTLER et H. BEYER, *Ann. Chem.*, 643, 1961, p. 128.

(6) G. F. DUFFIN, J. D. KENDALL et M. R. J. WADDINGTON, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3799.

(7) K. T. POTTS, S. R. ROY et D. P. JONES, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2245.

(*Laboratoire Roger Bellon, Service de Recherches,*
159, *avenue du Roule, Neuilly, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions de cyclisation d'alcools ω-éthyléniques et de leurs dérivés.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Surzur, Patrick Cozzone** et Mlle **Michèle-Paula Bertrand**, présentée par M. Henri Normant.

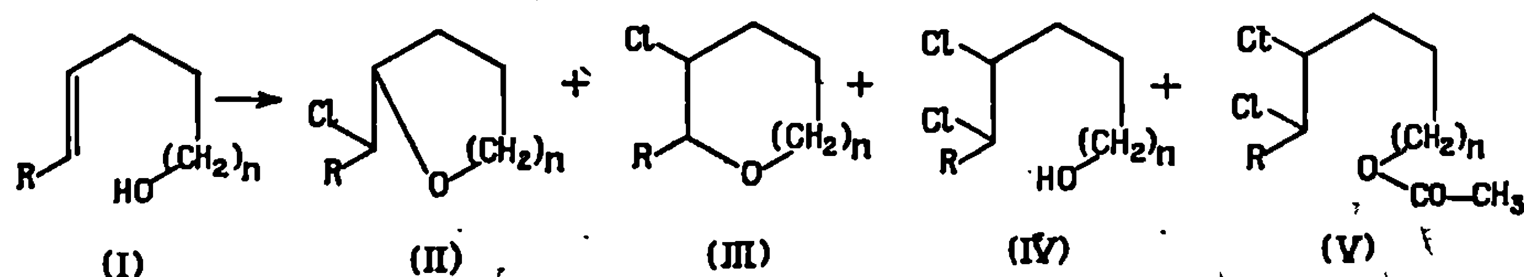
Le comportement d'un certain nombre d'alcools ω-éthyléniques ou de dérivés a été étudié dans des conditions susceptibles de conduire à une réaction de cyclisation homolytique intramoléculaire. Les hétérocycles oxygénés correspondants sont obtenus avec des rendements satisfaisants. Un certain nombre d'arguments sont présentés en faveur de la possibilité d'un mécanisme homolytique.

L'hypothèse d'une interaction entre les radicaux alcoyloxy et les doubles liaisons éthyléniques ([1a]) a été proposée à plusieurs reprises, mais à l'exception du cas des doubles liaisons conjuguées, l'addition intermoléculaire ou bien n'a pu être mise en évidence ou bien reste très faible ([1b]). Pourtant, certaines réactions, connues pour conduire à partir d'alcools saturés, à des radicaux alcoyloxy intermédiaires, menées sur des alcools ω-éthyléniques, conduisent aux hétérocycles oxygénés correspondants : la réaction la plus étudiée dans ce sens est celle du tétraacétate de plomb [([2]), ([3]), ([4])], mais une interprétation selon un mécanisme ionique reste envisageable dans ce cas [([2]), ([5])].

Nous avons tenté de préparer et d'isoler des dérivés d'alcools ω-éthyléniques (hypochlorites ou nitrites) dont on sait que thermiquement ou photochimiquement ([7]) ils conduisent en série saturée aux radicaux alcoyloxy. Il ne nous a pas été possible d'isoler les hypochlorites mais un certain nombre d'arguments permettent d'envisager un mécanisme de cyclisation homolytique. Par contre, les nitrites ont pu être préparés et isolés et ont conduit par photolyse aux hétérocycles oxygénés correspondants.

1. Hypochlorites d'alcools ω-éthyléniques ([6]). — Dans le but d'éviter une attaque préalable de la double liaison, nous avons ajouté goutte à goutte l'alcool ω-éthylénique en solution dans l'acide acétique et le chlorure de méthylène à une émulsion agitée et maintenue à — 15°C d'hypochlorite de sodium commercial (environ 1,5 N) et de chlorure de méthylène, en atmosphère d'azote (essais nos 1, 4, 5 et 6). Après traitement habituel, le mélange réactionnel a été rapidement distillé. Le distillat a été soumis à une chromatographie de partage liquide-gaz préparative. Sur le tableau sont reportés quelques exemples les plus caractéristiques quant au mécanismes réactionnel. Les rendements sont calculés sur l'alcool de départ, les produits ont été identifiés par spectroscopie infrarouge, de résonance magnétique nucléaire et en ce qui concerne les produits cycliques (II) et (III) [à l'exception de (II) ($n = 1$; $R = C_2H_5$ et $n = 0$,

R = H) et de (III) ($n = 2$, R = H)] leur identification ou leur absence a été confirmée par comparaison avec les propriétés chromatographiques et spectrales d'échantillons authentiques.



Essai n°	(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).
1............	$n = 1$, R = H	80	0	6	4
2............	Id.	77	0	6,5	4,5
3............	Id.	20	0	15	10
4............	$n = 1$, R = C_2H_5	41	22	13	7
5............	$n = 0$, R = H	0	25	28	12
6............	$n = 2$, R = H	35	0	18	12

Des cyclisations de ce type sont connues en fait depuis longtemps en milieu homogène, par exemple l'action de l'acide hypochloreux [(8), (9)], de l'hypobromite de tertiobutyle [(10a), (10b)], de l'iode (11), conduit aux hétérocycles de type (II) ou (III); les mécanismes envisagés semblant faire intervenir comme première étape une addition ionique sur la double liaison. Malgré l'impossibilité d'isolement d'hypochlorite (les essais se sont révélés tous aussi infructueux dans le cas d'alcools secondaires ou tertiaires) un certain nombre d'arguments permettent d'envisager dans le milieu hétérogène utilisé un mécanisme à caractéristiques radicalaires qui ferait intervenir la formation d'un hypochlorite d'alcoyle intermédiaire conduisant, par coupure homolytique de la liaison O—Cl et addition intramoléculaire du radical alcoyloxy, à des radicaux hétérocycliques carbonés évoluant vers les composés (II) et (III) [les produits (IV) et (V) pouvant provenir de réactions classiques dues à la décomposition de l'acide hypochloreux]. C'est ainsi que dans les mêmes conditions, un alcool saturé comme le *n*-butanol conduit à l'hypochlorite correspondant mais l'octène-1 ou l'heptène-1 reste inchangé. L'essai n° 2 (addition « inversée » du mélange alcool-hypochlorite de sodium dans l'acide acétique-chlorure de méthylène) conduit à des résultats tout à fait analogues à ceux de l'essai n° 1 malgré la grande différence du milieu réactionnel (acide ou basique); par contre, l'essai n° 3 effectué en atmosphère d'oxygène conduit à un rendement beaucoup plus faible en produits cycliques. Dans l'essai n° 1 la formation exclusive d'un cycle à cinq chaînons est en accord avec nos connaissances actuelles sur le cours des cyclisations radicalaires en série carbonée [(12), (13)]. L'essai n° 4 conduit à un produit (II) unique (dont la nature thréo ou érythro n'a pu encore être déterminée) et à un produit (III) unique dont la stéréochimie *trans* a été déterminée sans ambiguïté par

comparaison avec un échantillon authentique ([14]), en accord avec la possibilité d'une interaction intramoléculaire entre le radical alcoyloxy et la double liaison ([1a]), devant normalement par réaction ultérieure conduire au composé (III-*trans*).

2. NITRITES γ-ÉTHYLÉNIQUES. — Un certain nombre de nitrites ω-éthyléniques ont pu être préparés, et isolés avec des rendements compris entre 40 et 80 %, par addition d'acide sulfurique dans une solution aqueuse de nitrite de sodium et de l'alcool ω-éthylénique correspondant. Les premières expériences effectuées sur des nitrites γ-éthyléniques, soumis à l'action d'un rayonnement ultra violet nous ont permis d'isoler des oximes de tétrahydrofurfuraldéhydes. C'est ainsi que le nitrite de pentène-4 ol-1 (3,5 g) ($É_{40}$ 26°) en solution dans 1 l de benzène, irradié pendant 6 h à l'aide d'une lampe plongeante « Hanau » Q-81 protégée par une enveloppe de « pyrex », conduit à 1,75 g de produit $É_{1,5}$ 83° (Rdt 50 %) identifié par comparaison des spectres infrarouge, R. M. N. et de masse à un échantillon authentique de l'oxime du tétrahydrofurfuraldéhyde. Il semble évidemment très probable que, dans ces conditions opératoires ([7]), la réaction suive le processus à caractéristique radicalaire précédemment invoqué dans le cas des hypochlorites.

(*) Séance du 22 juillet 1968.

([1]) (*a*) C. WALLING et A. PADWA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1593; (*b*) R. S. NEALE, M. R. WALSH et N. L. MARCUS, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3683 et références citées.

([2]) S. MOON et J. M. LODGE, *J. Org. chem.*, 29, 1964, p. 3453.

([3]) S. MOON et L. HAYNES, *J. Org. chem.*, 31, 1966, p. 3067.

([4]) A. C. COPE, M. A. MC KERVEY et N. M. WEINHSHENKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2932.

([5]) Nous avons montré que l'emploi d'un excès de tétraacétate de plomb et l'addition de carbonate de calcium ([6]) conduisait dans le cas du pentène-4 ol-1 exclusivement aux composés cycliques décrits dans la référence ([2]) avec un rendement de 90 % (au lieu de 40 %).

([6]) P. COZZONE, *Thèse 3e cycle*, Marseille, 24 octobre 1967.

([7]) M. AKHTAR, *Advances in photochemistry*, 2, Interscience, 1964, p. 263.

([8]) L. COLONGE et A. LAGIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 21.

([9]) G. DESCOTES, B. GIRAUD-ABEL et J.-C. MARTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2466.

([10]) (*a*) J.-M. GENESTE, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Clermont-Ferrand, 29 juillet 1964; (*b*) A. BRESSON, *Thèse 3e cycle*, Clermont-Ferrand, 19 juillet 1966.

([11]) D. L. H. WILLIAMS, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2001.

([12]) M. JULIA et M. MAUMY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 434.

([13]) C. WALLING, J. H. COOLEY, A. A. PONARAS et E. J. RACAH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5361.

([14]) L. CROMBIE et S. H. HARPER, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 136.

(Département de Chimie organique,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 126,
Faculté des Sciences, Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse, Marseille, 13e, *Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie d'addition d'organométalliques sur la (+) fenchone.* Note (*) de M. **Wladyslaw Chodkiewicz**, Mlle **Marie-Louise Capmau** et Mme **Boisard-Gerde**, transmise par M. Henri Normant.

Les organométalliques α et β insaturés s'additionnent stéréosélectivement sur la (+) fenchone pour former des exoalcynyl fenchols. Les α-alcynyl fenchols (OH endo) sont épimérisés (KOH, NMP). Les α-alcynyl fenchols sont transformés stéréospécifiquement en oxydes de phosphine diphénylés alléniques, dont la stéréoisomérie est établie par l'étude de leur spectre de résonance magnétique nucléaire.

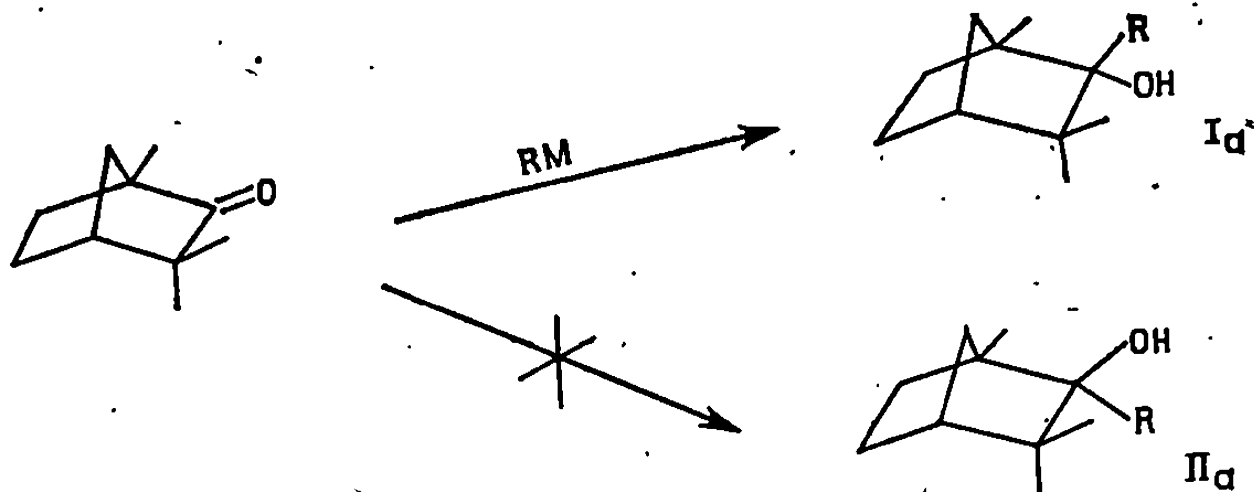
En raison de l'encombrement de son carbonyle, la (+) fenchone se prête difficilement aux additions d'organométalliques.

Seule la condensation de l'acétylure de sodium a été signalée conduisant à un fenchol dont la configuration n'a pas été déterminée ([1]).

Par contre, la réduction de la fenchone au moyen de divers réactifs (hydrures complexes, organométalliques saturés) ([2]) a été largement étudiée. L'entrée hautement stéréosélective de l'hydrure du côté exo a été constatée (formation de fenchol-2, OH endo).

En vue d'examiner le comportement de la (+) fenchone vis-à-vis des organométalliques plusieurs de ces dérivés α et β acétyléniques lui ont été opposés.

Dans des conditions non équilibrantes, les organométalliques envisagés conduisent aux fenchols (I*a*) pratiquement uniques.



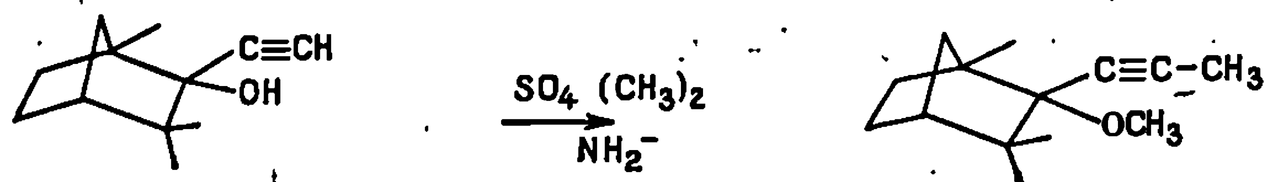
Le tableau I regroupe les principaux résultats.

TABLEAU I.

R.	Agent de condensation.	Solvant.	Temps.	T (°C).	Rdt.	Conf.	$[\alpha]_D^{25}$ (°).
$CCH_2{=}CH$ (*)....	$BrAl_{2/3}CH_2C{\equiv}CH$	Éther	30 mn	25	50	*a*	+20,4
$—C{\equiv}C—CH_3$....	KoH	NMP	3 h	25	55	*a*	—19,6
$C{\equiv}C—CH_3$......	$CH_3—C{\equiv}CMgBr$	THF	12 h	25	95	*a*	—19,6
$C{\equiv}CH$..........	$HC{\equiv}CNa$	Morpholine	16 h	25	76	*a*	—29,6
$C{\equiv}CH$..........	$HC{\equiv}CMgBr$	THF	48 h	25	50	*a*	»
$C{\equiv}CC_6H_5$........	$C_6H_5C{\equiv}CMgBr$	THF	48 h	25	43	*a*	—25,5

(*) Relié au propynyl-2 fenchol-2 par hydrogénation catalytique ([3]).

L'éther méthylé du propynyl-2 fenchol-2 ([5]) est aisément relié à l'éthynyl-2 fenchol-2, par diméthylation de ce dernier dans l'ammoniac liquide avec du sulfate de méthyle en présence d'amidure de potassium ([11]).



Les alcynyl-2 fenchols-2 (OH endo) peuvent être épimérisés partiellement par la potasse (6 moles par mole) dans la N-méthyl pyrrolidone, en présence d'un excès du carbure acétylénique correspondant.

Les épimérisations mettent en jeu la reversibilité bien connue de l'alcynylation [([4]), ([5])].

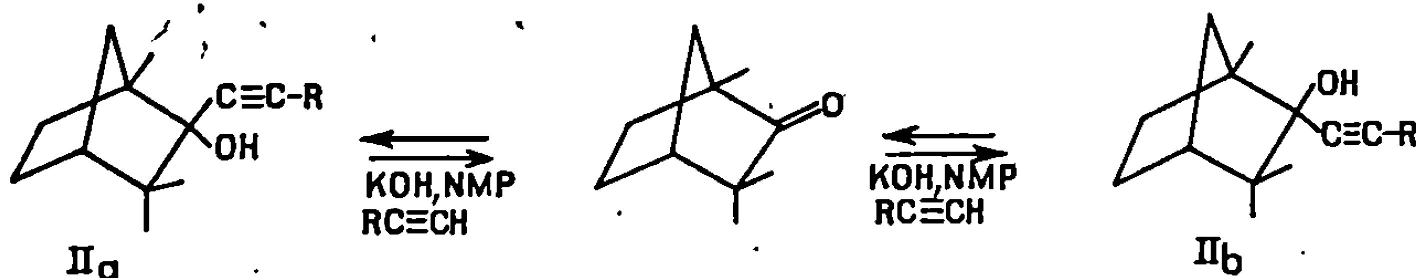
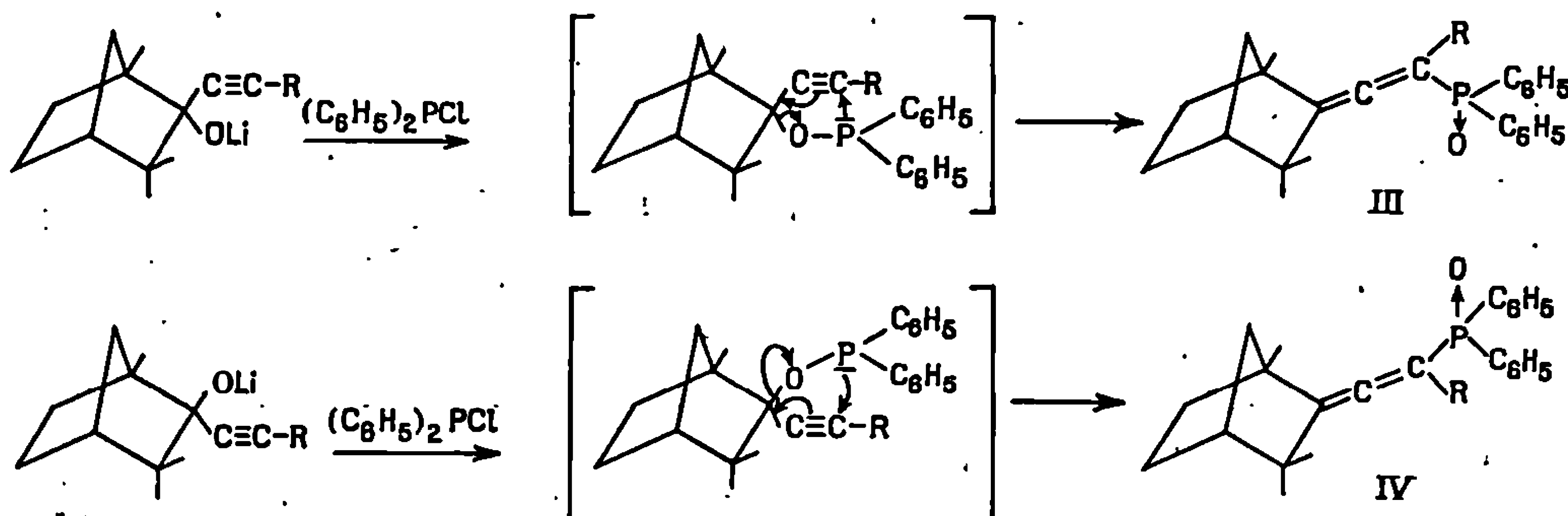


Tableau II.

R.	Agent d'épimérisation.	Solvant.	Temps.	T (°C).	Rdt.	(II*a*)/(II*b*).
H......	KOH, HC≡CH	NMP	56 h	25	80	2 (*)
CH_3....	HC≡C—CH_3, KOH	NMP	56	25	70	2 (*)
C_6H_5...	C_6H_5—C≡CK	NMP	24	20	75	1,5 (*)

(*) Proportions déterminées par C. P. V. (isomère (II *b*) pur R=H $[\alpha]_D^{20}$ — 5,37, F 32°).

Les alcoolates lithiens des alcynyl-2 fenchol-2 traités par la chlorodiphénylphosphine fournissent des oxydes de phosphine alléniques diphénylés selon les schémas ci-dessous.



En raison de la stéréospécificité totale de ce transfert ([6]), à l'hydroxyle en position endo correspond le groupe phosphorylé en position « homo endo » (III), à l'hydroxyle exo le groupe phosphorylé « homo exo » (IV).

La stéréoisomérie des oxydes de phosphine alléniques diphénylés peut être déterminée par examen de leur spectre de R. M. N. associé à une analyse géométrique de leur molécule.

Les principes de cette méthode élaborée au laboratoire [(7), (8), (9)] sont les suivants :

— Les méthyles situés du même côté que le groupe phosphoryle par rapport au plan du carbone Sp_2 en γ du phosphore (P_1), résonnent à des champs relativement forts;

— Le déplacement vers les champs forts pour ces méthyles est fonction de leur proximité du plan phosphore-allène (P_2).

Dans l'oxyde de phosphine (III) le méthyle 9 situé du même côté du plan P_1 que le groupe phosphoryle doit subir un important effet d'anisotropie diamagnétique (10) et résonner au champs le plus fort.

Le méthyle 10 éloigné du groupe phosphoryle, structuralement semblable au méthyle 10 de la fenchone, (II) devrait résonner au champ le plus faible.

D'autre part, les méthyles 8 et 9 donnent un signal unique dans la fenchone (II). En conséquence, dans les oxydes de phosphine (III) et (IV) l'un ou l'autre de ces méthyles résonne alternativement au même champ lorsqu'il n'est pas affecté par l'anisotropie des phényles [méthyle 8 dans l'oxyde (III), méthyle 9 dans l'oxyde (IV)].

Pour l'oxyde de phosphine (IV) les méthyle 8 et 10 sont situés du même côté que le groupe phosphoryle par rapport au plan P_1. Leurs signaux doivent être de ce fait déplacés vers les champs forts.

Le signal du méthyle 8 doit subir un déplacement notable vers les champs forts en raison de la proximité de ce méthyle du plan P_2.

Par contre, le méthyle 10 doit être peu affecté en raison de son éloignement du plan P_2.

Les résultats du tableau III sont en accord avec cette interprétation.

TABLEAU III.

R.	δCH_3 8 homo endo.	δCH_3 8 homo exo.	δCH_3 9 homo endo.	δCH_3 9 homo exo.	δCH_3 10 homo endo.	δCH_3 10 homo exo.
CH_3	63	33	40	63	69	63
C_6H_5	67	34	44	67	73	67
(+) fenchone.	59		59		65	

(*) Séance du 5 août 1968.

(1) B. Görlich et G. Hildebrandt, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2388.

(2) P. Hirsjarvi, *Ann. Acad. Se. Fennicae*, 84, 1957, p 15.

(3) M.-L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 1835.

(4) W. Chodkiewicz, *Thèse*, Paris, 19 juin 1957.

(5) J.-C. Cognacq, G. Guillerm, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 880.

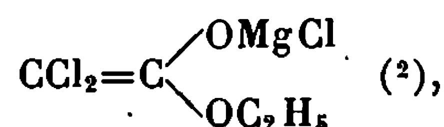
([6]) A. SEVIN, *Thèse*, Paris, 25 juin 1968.
([7]) A. SEVIN et W. CHODKIEWICZ, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2975.
([8]) J.-P. BATTIONI, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 991.
([9]) D. DRON, M.-L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 673.
([10]) C. E. JOHNSON et A. BOVEY, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.
([11]) J. D. CONOLLY et R. MC CRINDLE, *Chem. Ind.*, 1965, p. 379.
([12]) M. DUCHON D'ENGENIÈRES, M. MIOCQUE et J. A. GAUTHIER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2657.

(Équipe de Recherche n° 11 du C. N. R. S.,
Laboratoire de Recherche de Chimie organique de l'E.N.S.C.P.,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Énolates polyhalogénés. Réactif de Réformatsky du trichloroacétate d'éthyle.* Note (*) de MM. **Jean Villieras, Bertrand Castro** et Mlle **Nilda Ferracutti** ([1]), présentée par M. Henri Normant.

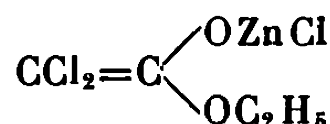
Le zinc attaque le trichloroacétate d'éthyle dans le THF à —15° pour donner un nouveau réactif de Réformatsky $CCl_2{=}C(OZnCl)(OC_2H_5)$ stable, qui a été condensé avec divers composés.

Notre étude de l'énolate magnésien

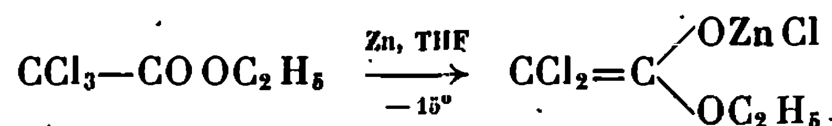


préparé par échange halogène-magnésium sur le trichloroacétate d'éthyle, a montré que celui-ci est stable à température ambiante. Nous avons tenté de l'obtenir par une autre voie en attaquant $CCl_3COOC_2H_5$ par le magnésium dans le THF. La réaction est très rapide même à —15°, mais elle ne conduit qu'à des polymères.

Nous avons essayé la même réaction avec le zinc;

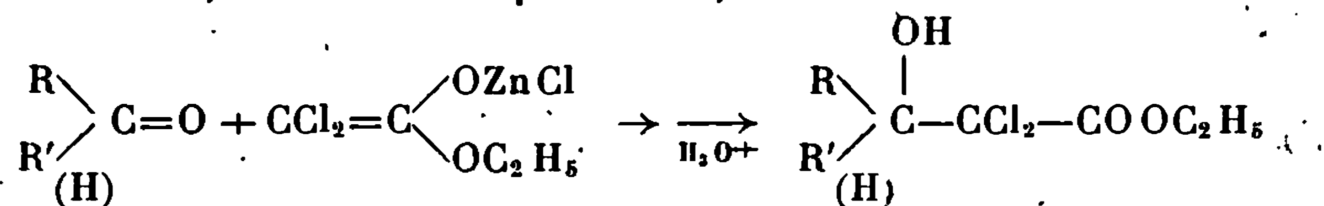


se forme ainsi avec un excellent rendement pourvu qu'on opère dans le THF à une température inférieure à —10°,

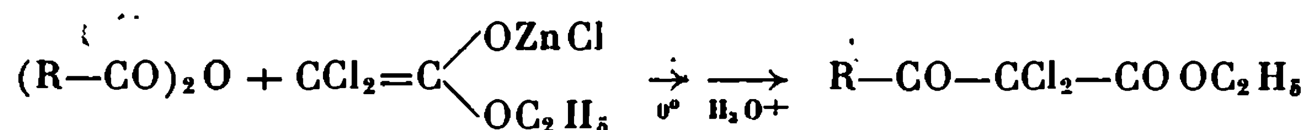


Un énolate zincique monobromé a déjà été obtenu de cette manière par Gaudemar ([3]) à partir du dibromomalonate d'éthyle.

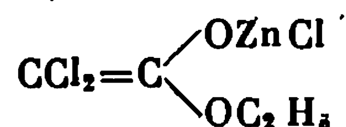
Ce nouveau réactif de Réformatsky est très stable et très réactif. Sa condensation, à température ambiante, avec les aldéhydes et les cétones donne des esters α, α-dichlorés β-alcools,



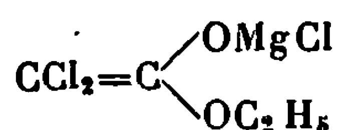
La réaction vers 0° avec les anhydrides d'acide conduit à des β-céto-esters α, α-dichlorés



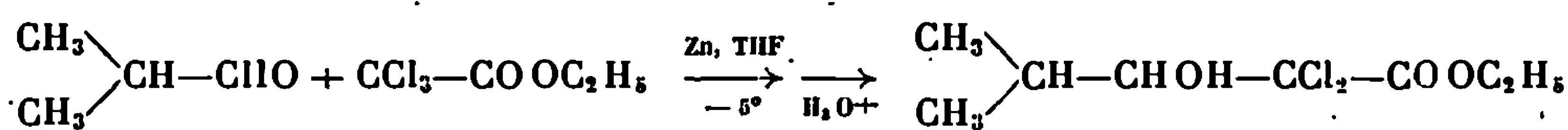
Nous avons alcoylé ce réactif de Réformatsky. Il est cependant moins actif vis-à-vis des composés à halogène mobile que l'énolate magnésien correspondant. Aussi la réaction de double décomposition avec un éther chlorométhylique ne s'effectue que vers + 40°, alors qu'elle se produit dès — 30° avec son homologue magnésien. Il ne semble pas que l'emploi d'un solvant plus basique, tel que le HMPT, augmente la réactivité nucléophile de



Le tableau suivant indique les rendements pour chacune des condensations effectuées. Nous donnons, à titre de comparaison, les rendements avec lesquels nous avons obtenu les mêmes produits en utilisant



précédemment décrit ([2]), ainsi qu'un essai effectué en un temps suivant la technique de Réformatsky,



Réactif.	Produit obtenu.	Rdt % (rendements avec l'énolate magnésien).
H_2O	$CHCl_2COOC_2H_5$	>70 (70)
CH_3CH_2CHO	$CH_3CH_2—CHOH—CCl_2—COOC_2H_5$	59 (79)
$(CH_3)_2CH—CHO$	$(CH_3)_2CH—CHOH—CCl_2—COOC_2H_5$	62 (45) (52) (*)
CH_3COCH_3	$(CH_3)_2C(OH)—CCl_2—COOC_2H_5$	81 (68)
$C_2H_5—COCH_3$	$(C_2H_5)(CH_3)C(OH)—CCl_2—COOC_2H_5$	51 (55)
$C_2H_5CO—C_2H_5$	$(C_2H_5)_2C(OH)—CCl_2—COOC_2H_5$	51
$(CH_3CO)_2O$	$CH_3CO—CCl_2—COOC_2H_5$	65 (56)
$ClCH_2OC_2H_5$	$C_2H_5OCH_2CCl_2COOC_2H_5$	56 (60)
$BrCH_2—CH=CH_2$	$CH_2=CH—CH_2—CCl_2—COOC_2H_5$	22 (73) (**)

(*) Suivant la technique de Réformatsky.

(**) Le composé obtenu se polymérise lors de sa formation à 40°.

Cette nouvelle technique de préparation du réactif de Réformatsky dichloré est donc très satisfaisante. Elle nous a paru en plus très commode en synthèse.

L'étude de la réactivité des composés polyhalogènés α-carbonylés vis-à-vis du zinc est actuellement poursuivie.

(*) Séance du 30 septembre 1968.

(1) Université du Sud, Bahia-Blanca, Argentine. Stage post-doctoral réalisé avec l'aide du Centre International des Stages.

(2) J. VILLIERAS et B. CASTRO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 246.

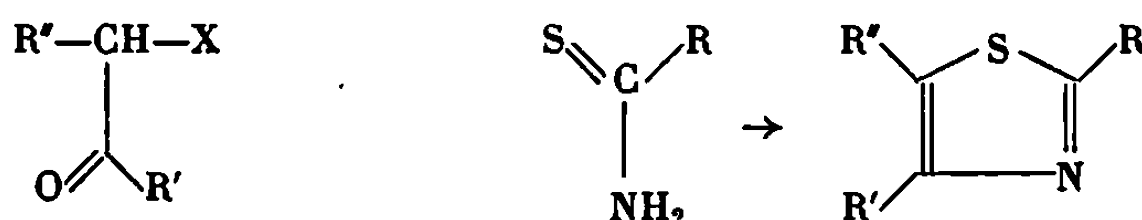
(3) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3113.

(Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des produits intermédiaires de la cyclisation de Hantzch.* Note (*) de MM. **André Babadjamian**, **Michel Chanon** et **Jacques Metzger**, transmise par M. Max Mousseron.

La réaction de cyclisation de Hantzch est conduite dans des conditions adaptées à l'étude du mécanisme réactionnel. Les spectrographies infrarouge, ultraviolette et de R. M. N. permettent d'établir la structure exacte du composé intermédiaire mis en jeu. Cette structure est différente de celle proposée par la littérature.

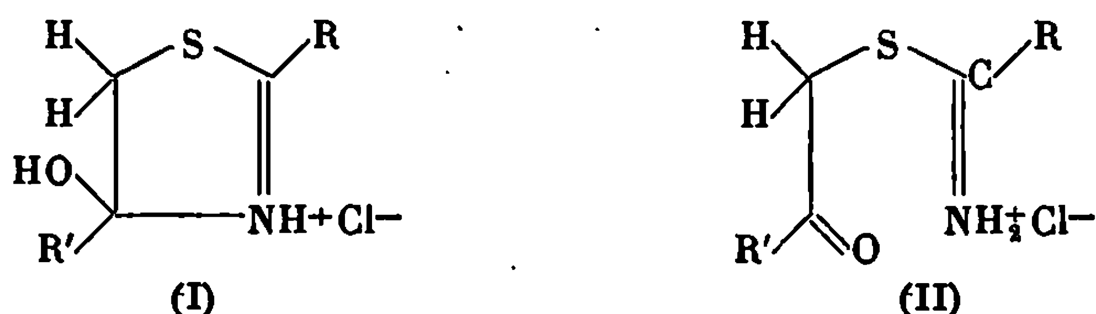
La réaction de cyclisation de Hantzch met en présence un dérivé carbonyle α-halogéné avec un thioamide pour conduire à un thiazole substitué (I) :



Dans le cadre de l'étude du mécanisme de la réaction, nous avons déjà examiné le cas du nucléophile anionique : dithiocarbamate ($R = -S^{-}NH_4^{+}$) [(2), (6)].

Les résultats préliminaires obtenus dans le cas du nucléophile thioamide ($R = -CH_3$), autorisent une généralisation du mécanisme que nous avons précédemment proposé. La réaction est réalisée en milieu acétonique anhydre et à température ambiante selon la procédure de Sutter et Johnson modifiée (3).

Nous avons préparé les composés intermédiaires en opposant au thioacétamide, la dichloro-1.3 propanone-2 et la chloro-1 propanone-2. Les rendements sont de l'ordre de 90 % par rapport aux cétones halogénées. La structure des composés isolés est en accord avec une forme cyclique du type hydroxy-4 Δ_2-thiazoline substituée (I) et non avec une forme acyclique isothiouronium (II), contrairement à ce qui était jusqu'à présent admis (4).



Les chlorhydrates obtenus, sont des composés cristallisés très hygroscopiques. Les résultats de microanalyse concordent avec les structures proposées.

En neutralisant à froid, une solution aqueuse des chlorhydrates, par le bicarbonate de sodium [7], on aboutit après extraction à l'éther, aux bases hydroxy-4 Δ_2-thiazoline substituées (III).

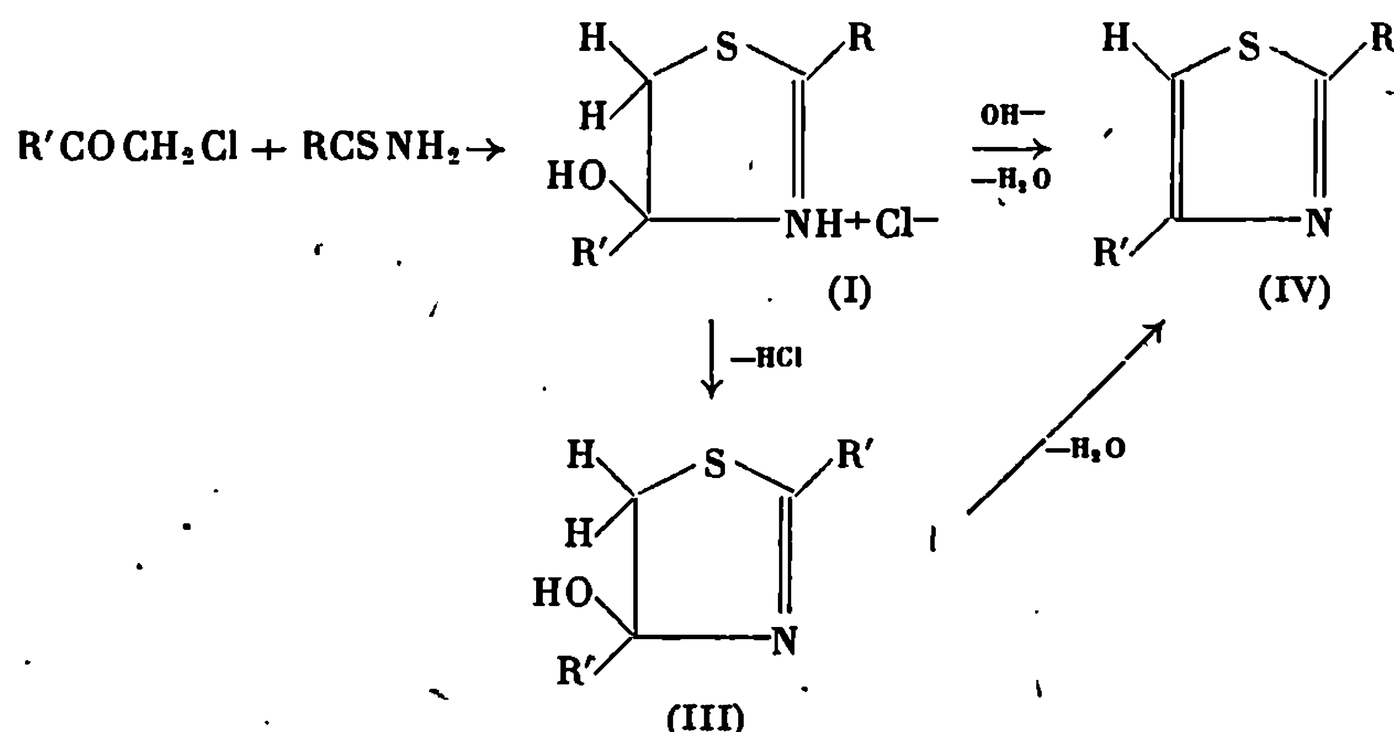


TABLEAU I.

Composés.	Fusion (°C).	R_f (C. C. M.) (a). Éther.	CH_2Cl_2.	Benzène CH_3—CO —C_2H_5	Infrarouge (b) (5). OH.	C=N.	Ultraviolet (c). λ (nm).	ε.
S, CH_3, HO, CH_3, NH^+Cl^-	185	–	–	–	3110	1610	2476	3350
S, CH_3, HO, CH_3, N	68	52	2	5	3190	1620	2430	3050
S, CH_3, HO, CH_2Cl, NH^+Cl^-	134	–	–	–	3100	1590	2471	3600
S, CH_3, HO, CH_2Cl, N	89-90	92	5	15	3150	1610	2461	3100

(a) Chromatographie sur couche mince de silice.

(b) Les spectres infrarouges des chlorhydrates ont été enregistrés au moyen d'un spectrographe « Perkin-Elmer » modèle 237. Les produits étaient dispersés dans le nujol. Les spectres des bases ont été enregistrés au moyen d'un spectrographe « Perkin-Elmer » modèle n° 337 et réalisés sur des solutions de CCl_4.

(c) Les spectres ultraviolets ont été réalisés dans l'eau avec un spectromètre « Cary » modèle n° 14.

Spectrographie de R. M. N. : La spectrographie de R. M. N. a été effectuée dans D_2O pour les chlorhydrates et dans $CDCl_3$ pour les bases. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A 60.

TABLEAU II.

Glissements chimiques (en $\delta . 10^{-6}$ *par rapport au T. M. S. interne); forme du signal* (S, *singulet*; D, *doublet*); *constantes de couplages en hertz.*

Composés.	Solvant.	R.	R'.	R".	R'''.	OH.
Diméthyl-2.4 hydroxy-4 Δ_2-thiazoline	$CDCl_3$	2,21 S	1,5 S	3,38 D (—12,2)	3,25 D (—12,2)	6,3 S
Méthyl-2 chlorométhyl-4 hydroxy-4 Δ_2-thiazoline	$CDCl_3$	2,27 S	3,9 S	3,61 D (—12,5)	3,33 D (—12,5)	4,61 S
Chlorhydrate de diméthyl-2.4 hydroxy-4 Δ_2-thiazoline	D_2O	2,77 S	1,81 S	3,9 D (—13,7)	3,7 D (—13,7)	–
Chlorhydrate de méthyl-2 chlorométhyl-4 hydroxy-4 Δ_2-thiazoline	D_2O	2,72 S	4,05 S	4,19 D (—14,0)	3,75 D (—14,0)	–

Cette réaction constituerait une voie d'accès aux Δ_2-thiazolines fonctionnalisées en position 4 du cycle, classe dont on connaît peu d'exemples.

Les principales propriétés physiques et spectrales des composés étudiées sont résumées dans les tableaux I et II.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) M. H. PALMER, *Structure and Reactions of heterocyclic compounds*, Edward Arnold Ldt London, 1967, p. 370.

(2) M. CHANON et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2850.

(3) J. SUTER et T. B. JOHNSON, *Rec. Trav. chim.*, 1930, p. 1066.

(4) (*a*) W. HOOPER et T. B. JONHSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 470; (*b*) H. HUNTRESS et J. PFISTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1667; (*c*) K. STEUDE, *Ann.* 261, n° 22, 1891; (*d*) L. TODD, M. BERGEL et K. KARIMULLAH, *Ber.*, 69, 1936, p. 217.

(5) J. ROGGERO, *Thèse*, Marseille, 1964.

(6) R. W. LAMON, W. J. HUMPHLETT et W. P. BLUM, *J. Heter. chem.*, 4, 1967, p. 349-354.

(7) Il faut éviter un excès de réactif basique qui provoquerait la déshydratation de la thiazoline en thiazole (IV).

(*Laboratoire de Structure et Réactivité en série hétérocyclique associé au C. N. R. S., Département de Chimie organique, Faculté des Sciences, traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Propriétés chimiques des chlorophylles : réaction de la chlorophylle a avec* $AlCl_3$ *et quelques acides de Lewis.* Note (*) de M. **Bernard Monties**, présentée par M. Georges Champetier.

La comparaison des produits obtenus par réaction de la chlorophylle *a* avec des acides de Lewis conduit à prévoir la fixation de ces acides sur le carbone δ méthénique du noyau chlorine : elle se fait aussi bien avec la chlorophylle qu'avec la phéophytine.

Les chlorophylles *a* et *b* en solution dans le méthanol ou dans l'éthanol absolu réagissent avec $AlCl_3$; la réaction est totale en moins de 50 mn et, il est possible de suivre [1] la réaction par spectroscopie. On constate que pour certaines concentrations la famille de spectres ainsi obtenue présente des points isobestiques; ce résultat conduit à supposer la formation de composés définis. Les résultats rapportés, dans la suite, concernent seulement la chlorophylle *a* (Chl) et la phéothytine *a* (Ph) dont la pureté a été vérifiée à partir des caractères spectraux dans différents solvants [[2], [3]].

La figure 1 illustre la formation d'un produit défini par réaction de $AlCl_3$ avec la chlorophylle *a* et la phéophytine *a*. En mélangeant des quantités équimoléculaires de chlorophylle (Chl) ou de phéophytine (Ph), environ 10^{-5} M, avec $AlCl_3$ dans le rapport molaire (R. M.) de 100 dans le méthanol, on observe qualitativement et quantitativement la formation d'un nouveau type de spectre correspondant au produit (P) de la réaction. Dans ces conditions de dilution, la chlorophylle et la phéophytine satisfont à la loi de Beer. On a aussi vérifié qu'en mélangeant des quantités croissantes de l'un des réactifs (Chl ou $AlCl_3$) avec des quantités constantes de l'autre, que les densités optiques dans le rouge (654 nm) et dans le bleu (420 nm) dépendent linéairement de la concentration en réactif variable. On observe dans ces conditions une transformation progressive du spectre de type « Chl » au spectre de type « P »; la courbe de variation de la hauteur relative des maximums de ces spectres en fonction du rapport molaire des réactifs (*fig.* 1) permet de constater qu'un excès de $AlCl_3$ est nécessaire pour que la réaction soit totale. De plus, la vitesse de la réaction est très sensible à la nature du solvant : rapide dans le méthanol elle est sensiblement plus faible dans l'éthanol absolu et à peu près nulle dans le propanol. Enfin on a observé que l'addition de quantités d'eau équivalentes à $AlCl_3$, H_2O et $AlCl_3$, $6H_2O$ ne modifient pas les caractères spectraux de P et qu'en particulier il n'apparaît pas à 503 nm, de maximum caractéristique de la phéophytine *a*. Dans ces conditions la réaction avec $AlCl_3$ n'est pas réversible par l'eau contrairement à l'assertion de certains auteurs [7]; de plus, la phéophytine *a* n'apparaît pas comme intermédiaire nécessaire de réaction même en présence d'eau.

Quelques publications rapportent des interactions entre les chlorophylles et certains sels, acides de Lewis [(4), (7)]. Nous avons observé que la chlorophylle *a* réagit (*fig.* 2) en solution méthanolique avec $SnCl_2$ et $ZnCl_2$, R. M. 100. Dans les mêmes conditions, mais à partir de phéophytine *a* on a observé l'apparition des mêmes types de spectres. Avec $FeCl_3$, par contre, les spectres obtenus (*fig.* 2) diffèrent selon qu'ils résultent de la réaction avec la phéophytine *a* ou avec la chlorophylle : l'instabilité du produit formé dans ce dernier cas pourrait être due à des oxydations (8).

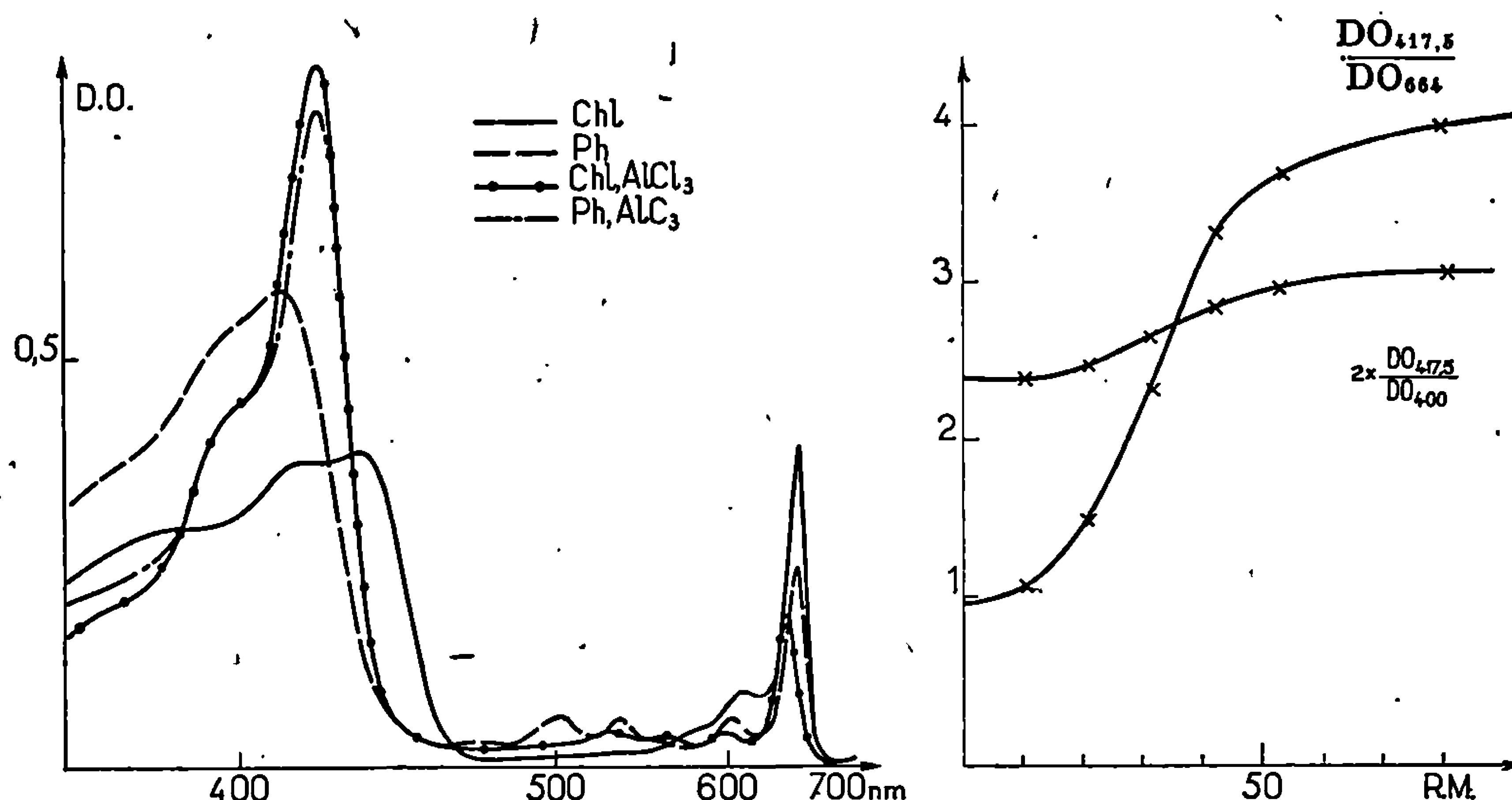


Fig. 1. — Réaction de la chlorophylle *a* avec $AlCl_3$.

A gauche : Spectre d'absorption des réactifs et des produits lorsque le rapport molaire de $AlCl_3$ à Chl et Ph est 100.

A droite : Variation de la hauteur relative des bandes d'absorption du spectre d'un mélange de chlorophylle à des quantités croissantes de $AlCl_3$ en fonction du rapport molaire (R. M.) de $AlCl_3$ à Chl.

La structure des produits de réaction de la chlorophylle *a* avec certains sels est jusqu'à maintenant incertaine [(4), (7)] et discutée [(5), (6)]. Il est important de souligner que les caractères spectraux des produits formés par $AlCl_3$, $FeCl_3$ et $SnCl_2$ (tableau I) sont extrêmement voisins et cela

TABLEAU I.

Caractères spectraux des produits formés.

Maximums avec	Position (nm).	Hauteur relative.
($AlCl_3$)	658-417,5-403	4,5-1,8
($SnCl_2$)	658-416,5-403	4,2-1,7
($FeCl_3$)	657-415,5-403	3,9-1,5

bien qu'ils soient formés à partir de chlorophylle ou de phéophytine, exception faite de la réaction entre $FeCl_3$ et la chlorophylle *a*.

Comme dans nos conditions expérimentales $NiCl_2$ et $CdCl_2$ ne provoquent pas de réactions décelables, comme $ZnCl_2$ ne réagit que de façon limitée et comme enfin $AlCl_3$, $SnCl_2$ et $FeCl_3$ forment à froid des composés de spectres très voisins il est invraisemblable que les produits formés soient des métallochlorophylles. Les caractères spectraux des métallochlorophylles à base de nickel et zinc sont d'ailleurs différents [9].

Puisque la chlorophylle et la phéophytine donnent stœchiométriquement, semble-t-il, le même produit, il est raisonnable de supposer la formation

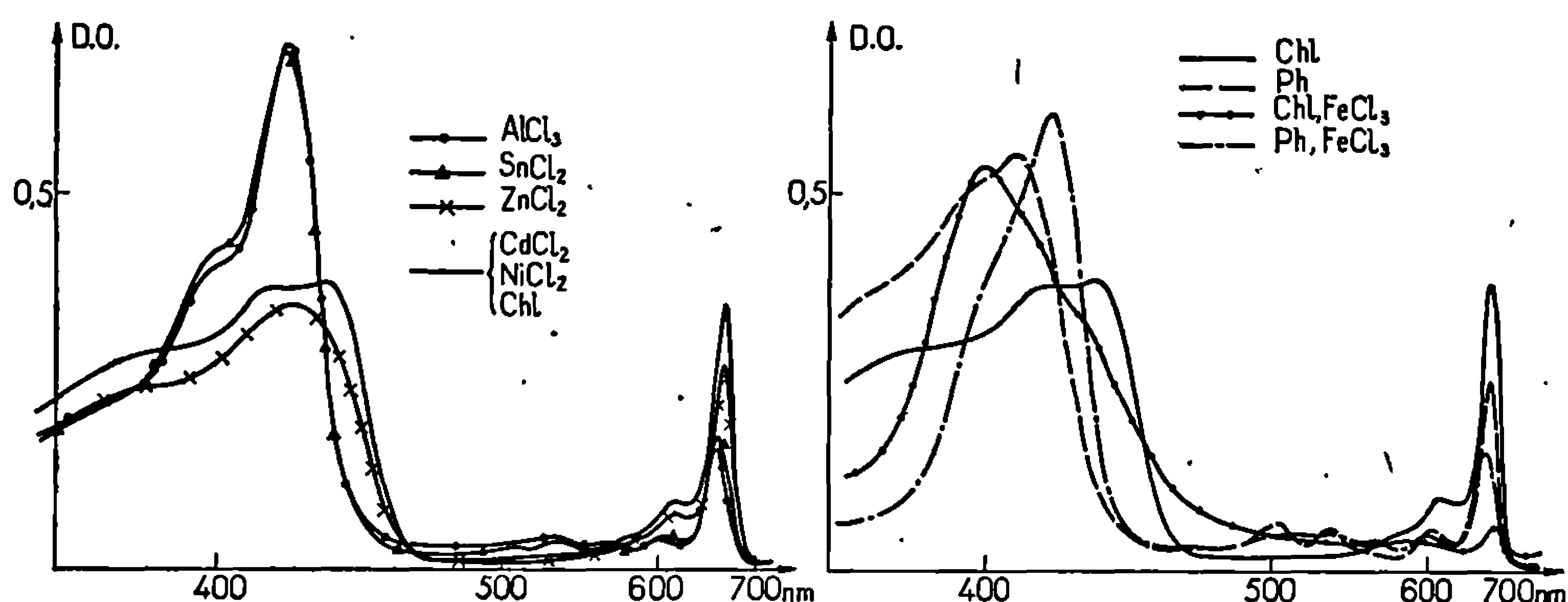


Fig. 2. — Réaction de la chlorophylle *a* avec quelques acides de Lewis.

A gauche : Spectre des produits de réaction d'une même quantité de chlorophylle *a* avec différents sels (R. M. 100) dans le méthanol.

A droite : Réaction de la chlorophylle *a* et de la phéophytine *a* dans les mêmes conditions avec $FeCl_3$.

de *métallophéophytines*. Dans ces composés le métal de l'acide occuperait une position périphérique par rapport au système d'électrons π conjugué qu'il ne pourrait, ainsi, perturber de façon spécifique.

La formation d'un complexe analogue à celui proposé par Fleischer et Wang [10] pour $FeCl_3$ et les porphyrines est peu vraisemblable; il est nécessaire en effet, de tenir compte de la distribution particulière des densités électroniques dans les chlorines. Quelques auteurs [[11], [12]] ont montré que la réactivité particulière de l'hydrogène δ methénique est en relation avec la densité électronique élevée du carbone qui le porte. Indépendamment des coordinations qui peuvent avoir lieu sur les N-pyrroliques et sur les carbonyles, il est donc vraisemblable que $AlCl_3$ et les autres acides de Lewis attaquent la molécule de chlorophylle *a* en δ et qu'il en résulte l'élimination d'un proton selon la réaction :



$$\text{Chl} + AlCl_3 \rightleftarrows (\text{Chl}, Al-Cl_3) + H^+.$$

Cette réaction ionique est bien favorisée par la polarité du solvant; la formation d'un proton suffit pour expliquer la phéophytinisation rapide du produit lors des réactions avec la chlorophylle.

En conclusion, alors que la participation du proton δ dans la photosynthèse n'est pas entièrement exclue ([13]), il semble que la réaction rapportée ici soit d'une grande importance parce qu'elle semble caractéristique des chlorines *a*; ce type de réaction sera ultérieurement comparé à celui des chlorines *b*.

(*) Séance du 5 août 1968.

([1]) B. Monties et C. Costes, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 481.
([2]) J. H. C. Smith et A. Benitez, in *Moderne Methoden der Pflanzen Analyse*, 4, 1955, p. 142, 196, K. Peach et M. V. Tracey, Éditeurs, S. V. Berlin.
([3]) G. R. Seely et R. G. Jensen, *Spectrochimica Acta*, 21, 1965, p. 1835-1845.
([4]) E. Rabinovitch et J. Weiss, *Proc. Roy. Soc. London*, 162 A, 1937, p. 2511.
([5]) W. F. Watson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2522-2523.
([6]) H. H. Strain, *Agr. Food. Chem.*, 2, 1954, p. 1222-1226.
([7]) I. I. Dilung et S. S. Butsko, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 131, 1959, p. 312-135.
([8]) B. Diehn et G. R. Seely, *Bioch. Bioph. Act.*, 153, 1968, p. 862-867.
([9]) J. J. Boucher et J. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4703-4708.
([10]) E. B. Fleischer et J. H. Wang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3498-3502.
([11]) J. J. Katz, M. R. Thomas et H. H. Strain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3587.
([12]) J. H. Mathewson, W. R. Richards et W. R. Rapoport, *Bioch. Bioph. Res. Comm.*, 13, 1963, p. 1 à 5.
([13]) M. Byrn, *Ph. D. Thesis*, Université de Californie, 1966, 89 pages.

(*École Nationale Supérieure agronomique de Grignon,*
Laboratoire de Chimie biologique, I. N. R. A.,
Thiverval-Grignon, Yvelines.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la température sur les constantes de formation des complexes de la glycylglycine et du nickel.* Note (*) de Mme **Simonne Morazzani-Pelletier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de formation des complexes ont été déterminées à 10, 25, 30, 35 et 40°C. On calcule les variations d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie relatives à la formation de ces complexes.

La glycylglycine étant un agent bidentate et le nickel ayant une coordinance égale à 6, trois complexes du type 1-1, 1-2 et 1-3 sont à considérer entre la diglycine et l'ion nickel.

Si l'on désigne par $\bar{n}$ le nombre moyen de groupements complexants liés à un atome de nickel et par (R^-) la concentration des ions négatifs de la diglycine, les trois constantes peuvent être déterminées à partir de la courbe $\bar{n} = f(pR^-)$ appelée courbe de formation [1].

On effectue des titrages de mélanges diglycine-nitrate de nickel par la potasse. La concentration des ions négatifs du peptide ne peut pas être mesurée directement : la seule donnée accessible est l'activité des ions H^+ mais en appliquant une méthode de calcul exposée précédemment [2] on peut, à partir de cette mesure, déterminer tout au long du titrage la quantité d'ions R^- libres.

Les mesures de pH ont été faites à l'aide d'une électrode de verre (de qualité spéciale permettant des mesures correctes dans le domaine de pH très alcalins, la complexation n'ayant pas lieu au-dessous de pH 5) et d'un pH-mètre « Radiomètre » type 4 donnant le 1/100 d'unité de pH; la température est maintenue constante à 0°,01 près à l'aide d'un thermostat Jeulin.

Les solutions utilisées pour étalonner l'électrode de verre sont $KHC_4H_4O_6$, 0,03 M, pH 3,57 et un mélange de KH_2PO_4, 0,025 M et NaH_2PO_4, 0,025 M, pH 6,86 à 25°C.

Si l'on désigne par K'_1, K'_2, K'_3 les constantes apparentes de formation des trois complexes, l'équation de la courbe de formation est

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)(R^-)K'_1 + (\bar{n} - 2)(R^-)^2K'_2 + (\bar{n} - 3)(R^-)^3K'_3 = 0.$$

La résolution d'un système de trois équations à trois inconnues formé à partir de trois points de la courbe de formation fournit les constantes K'_1, K'_2, K'_3. Les valeurs obtenues à différentes températures sont données dans le tableau I (force ionique $\neq$ 0,14).

TABLEAU I.

t° (C)...	10.	25.	30.	35.	40.
$\log K'_1$	4,37 ± 0,04	4,17 ± 0,02	4,12 ± 0,02	4,01 ± 0,03	3,98 ± 0,02
$\log K'_2$	7,77 ± 0,04	7,32 ± 0,03	7,16 ± 0,02	7,00 ± 0,03	6,92 ± 0,02
$\log K'_3$	10,05 ± 0,04	9,34 ± 0,04	9,14 ± 0,03	8,79 ± 0,04	8,71 ± 0,03

La connaissance des constantes de formation à différentes températures permet le calcul des variations d'enthalpie ΔH_0, d'enthalpie libre ΔG_0 et d'entropie ΔS_0 relatives à la formation des trois complexes; ces valeurs sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II.

	ΔH_0 (kcal/mole).	ΔG_0 (kcal/mole).	ΔS_0 (cal/mole/degré).
$R^- + Ni^{++} \rightleftharpoons NiR^+$	— 5,4 ± 0,1	— 5,7 ± 0,1	1,0 ± 0,6
$2R^- + Ni^{++} \rightleftharpoons NiR_2$	—11,0 ± 0,2	—10,0 ± 0,1	— 3,3 ± 0,8
$3R^- + Ni^{++} \rightleftharpoons NiR_3$	—16,0 ± 0,3	—12,7 ± 0,1	—10,9 ± 1

Le tableau ci-dessus permet de constater que les variations d'enthalpie pour les complexes 1-2 et 1-3 sont très proches du double et du triple de celle du complexe 1-1, cette observation a déjà été faite pour différents complexes de l'ion Ni^{++} et des acides aminés [3] ainsi que pour les complexes de la diglycine et de l'ion Cd^{++} [4], on peut donc supposer que le deuxième et le troisième ion R^- de la glycylglycine ne se fixe pas plus difficilement que le premier.

On peut penser avec Davies, Singer et Staveley [5] que la diminution d'entropie observée pourrait être due à une diminution du degré de liberté dans le mouvement de la molécule de diglycine quand elle entre dans le complexe.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) J. BJERRUM, *Metal Ammine Formation in aqueous solution*, Copenhague, 1941.
(2) S. PELLETIER, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 195.
(3) S. PELLETIER, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 306.
(4) J. VAISSERMANN et M. QUINTIN, *J. Chim. phys.*, 63, 1966, p. 731.
(5) J. DAVIES, S. SINGER et L. A. STAVELEY, *J. Chem. Soc. London*, 1954, p. 2304.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences de Paris, 9, quai Saint-Bernard*, Bâtiment F, *Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les carbonates d'éthylène et de propylène : solvants à grand pouvoir diélectrique, grande constante de Kerr et résistivité élevée.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Gosse** et Mlle **Barbel Rose**, transmise par M. Louis Néel.

Les propriétés diélectriques et électrooptiques des carbonates d'éthylène et de propylène sont étudiées. Leurs constantes de Kerr sont mesurées et comparées à celles de liquides plus ou moins fortement associés.

L'étude de la conduction électrique d'un liquide aprotique à grande constante diélectrique, doit comporter une étude électrochimique de ce solvant (1) et une étude de son comportement sous champ électrique élevé associant mesure de la répartition du champ électrique entre les électrodes par mise en œuvre de l'effet électrooptique de Kerr (2) et mesure du courant de conduction. Une telle étude a été entreprise dans le nitrobenzène en raison de ses propriétés électrooptiques exceptionnelles et de la grande résistivité atteinte ($7.10^{13}\,\Omega$cm) après une purification ionique très poussée. Les valeurs anormalement grandes de ces mobilités ioniques mesurées dans ces conditions (3) nous ont amenés à étudier d'autres solvants dont les carbonates d'éthylène et de propylène. Ces liquides aprotiques fortement polaires (4) : carbonate d'éthylène, $\varepsilon = 89{,}6$ à 40°C, $\mu_0 \times 10^{18}$ e. s. u. $= 4{,}87$, carbonate de propylène, $\varepsilon = 69$ à 23°C, $\mu_0 \times 10^{18}$ e. s. u. $= 4{,}94$, constituent par leur grande stabilité chimique et leur faible toxicité, des milieux ionisants d'emploi aisé dont les propriétés ont été utilisées notamment en électrochimie organique : étude de conductibilité (5), études d'espèces radicalaires (6), étude de piles de grande énergie (7).

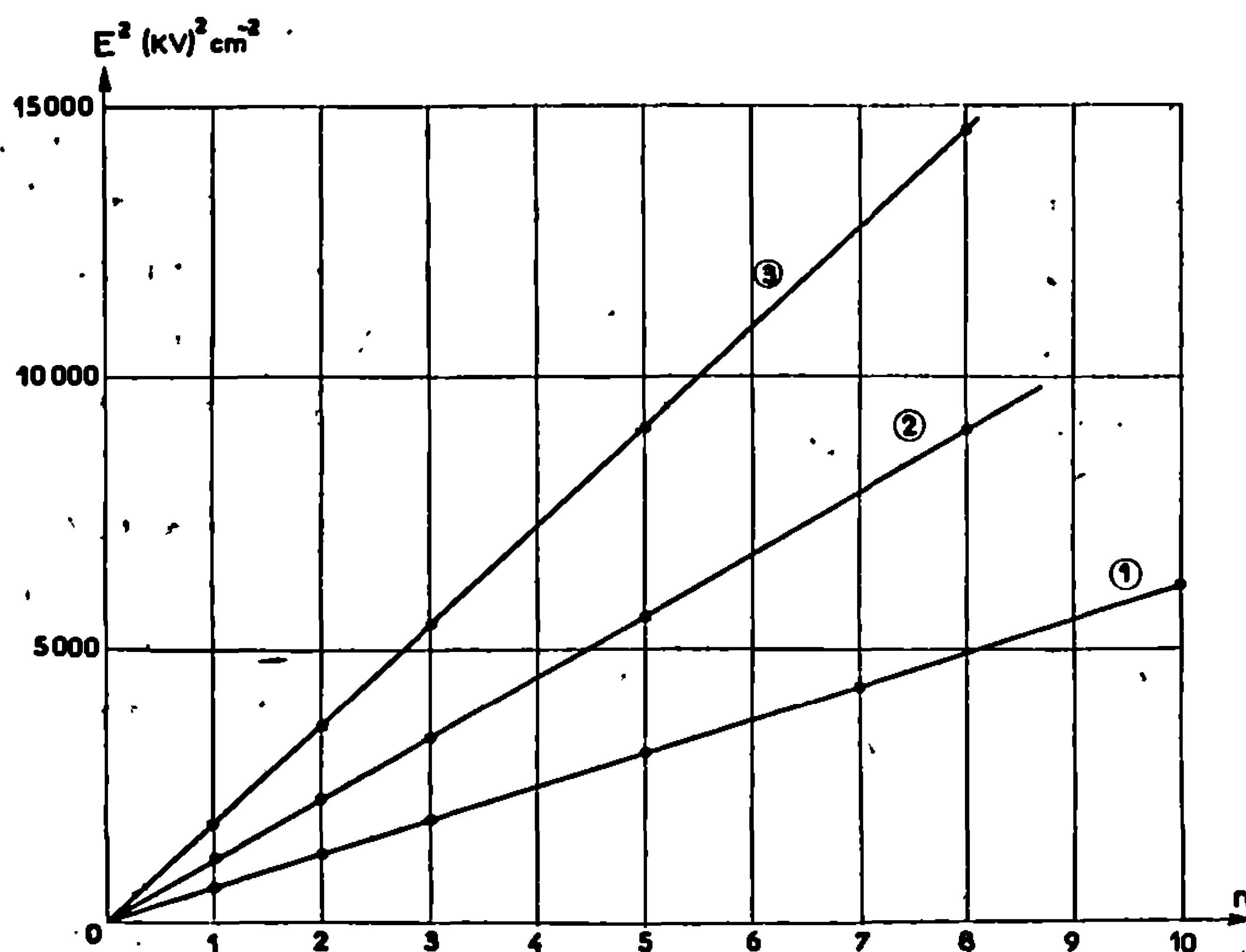
Les carbonates d'éthylène et de propylène, après une double distillation sous pression réduite, ont été épurés ioniquement par électrodialyse. Leurs résistivités passent ainsi respectivement de 10^7 à $5.10^{11}\,\Omega$.cm (à 45°C) et de 5.10^7 à $5.10^{12}\,\Omega$.cm (à 23°C). Ces limites ne paraissent pas propres au liquide; si, en effet, la chromatographie en phase gazeuse (détection par ionisation de flamme) et la spectrophotométrie ultraviolette indiquent un état de pureté chimique très poussé pour ces corps, la cinétique relativement lente d'épuration électrodialytique révèle la présence d'une impureté faiblement dissociée susceptible de diminuer fortement la résistivité limite atteinte dans les solvants (8).

Toutefois, au niveau de pureté maximale atteint, le champ électrique entre électrodes membranes échangeuses d'ions est suffisamment uniforme $\Delta E/E \leqq 2.10^{-2}$ pour que l'observation des minimums d'intensité

lumineuse entre polaroïds croisés pour le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et le nitrobenzène réalisée dans les mêmes conditions opératoires, permette de vérifier la loi de Kerr et de déterminer la constante de Kerr des carbonates d'éthylène (C. E.) et de propylène (C. P.) relativement à celle du nitrobenzène (N. B.) (*fig.*). Pour $\lambda = 5\,460$ Å :

$$\frac{B_{C.E.}}{B_{N.B.}} = 0{,}55 \pm 0{,}03 \text{ à } 45^{\circ}\text{C}, \qquad \frac{B_{C.P.}}{B_{N.B.}} = 0{,}35 \pm 0{,}02 \text{ à } 23^{\circ}\text{C}.$$

La faible conductibilité résiduelle sous champ élevé, la constante de Kerr notable et la transparence des carbonates d'éthylène et de propylène permettent d'envisager pour ces liquides des utilisations électro-optiques notamment à des longueurs d'onde inférieures à 4300 Å, longueur d'onde de coupure du nitrobenzène : obturateur ultra-rapide, modulateur de lumière, dispositif à champ tournant.



Courbe $E^2 = f(n)$.
E, champ électrique moyen appliqué à la cellule d'observation;
n, numéro de la frange sombre observée entre polarisateurs croisés.

On constate que les carbonates d'éthylène et de propylène, liquides fortement polaires, très peu associés ([9]) ont une constante de Kerr élevée, à l'inverse de substances à constante diélectrique similaire ou plus grande, mais présentant des associations moléculaires comme par exemple des liaisons hydrogène dans le cas de l'eau et des alcools : la constante de l'effet électrooptique de Kerr dépendant non seulement de l'anisotropie de la polarisabilité de la molécule, de son moment permanent, mais aussi des effets des interactions moléculaires ([10]). L'écart à l'unité du facteur de corrélation de Kirkwood calculable si la structure du liquide est connue,

ou la valeur de la constante de Trouton permettent d'évaluer qualitativement l'empêchement à la rotation de la molécule, causé par les molécules voisines, et d'expliquer dans certains cas les valeurs relatives des constantes de Kerr.

Comparaison des valeurs de B, g et T pour différents liquides polaires.

		θ (°C).	ε [12].	μ [12].	$\frac{B}{B_{N.B.}}$ [11], [15].	g [14].	T [13].
Solvants à liaison hydrogène.	Eau	25	78,5	1,85	0,0085 (a)	2,6	26
	Alcool éthylique	20	24,6	1,69	–	2,57	–
Solvants associés.	Acétonitrile (*)	20	36,2	3,84	0,068 (b)	–	20,4
	Diméthylsulfoxyde	20	48,9	4,3	–	–	29,5
	Sulfolane	30	44	4,69	0,1 (a)	–	–
	Nitrométhane (*)	20	38,6	3,44	0,033	–	22,5
Solvants non ou peu associés.	Benzonitrile	25	25,2	4,05	0,34 (b)	–	–
	Nitrobenzène	25	36,1	4,27	1	1,1	20,5
	Carbonate d'éthylène	40	89,6	4,87	0,55 (a)	1,2	–
	Carbonate de propylène	20	69	4,94	0,35 (a)	–	–

B, constante de Kerr mesurée à λ = 5 460 Å (*a*) ou λ = 4 360 Å (*b*);
g, facteur de corrélation de Kirkwood;
T, constante de Trouton;
(*) L'acétonitrile et le nitrométhane sont des solvants associés [16] malgré la valeur normale de leur constante de Trouton.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

[1] G. Brière, G. Cauquis, B. Rose et D. Serve, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
[2] G. Brière et J. P. Gosse, *J. Chim. Phys.* 65, 1968, p. 1342.
[3] G. Brière et J. P. Gosse, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 725,
[4] Technical Bulletin Jefferson, Chem. Comp. Inc..
[5] R. M. Fuoss et E. Kirsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1013.
[6] R. N. Adams et R. F. Nelson, *J. Electroanal. Chem.*, 13, 1967, p. 184.
[7] R. Jasinski, *High Energy Batteries*, Plenum Press, New York, 1967.
[8] G. Brière et B. Rose, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1720.
[9] R. F. Kempa et W. H. Lee, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 100.
[10] A. D. Buckingham et R. E. Raab, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2341.
[11] C. G. Le Fèvre et R. J. Le Fèvre, *Rev. Pur. Appl. Chem.*, 5, 1955, p. 261.
[12] *Handbook of Chemistry and Physics*, 1966, 1967.
[13] A. J. Parker, *Quat. Rev.*, 16, 1962, p. 163.
[14] J. G. Kirkwood, *Trans. Faraday Soc.*, 42 A, 1946, p. 7.
[15] W. H. Ortung et J. A. Meyers, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1905,
[16] P. Walden et E. J. Birr, *Z. Physik. Chem.*, A, 163, 1930, p. 321.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319,
rue des Martyrs, Grenoble, Isère.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Décomposition du dioxyde de carbone dans une torche à plasma haute fréquence.* Note (*) de MM. **Jean Besombes-Vailhé** et **Henri Gardy**, transmise par M. Marcel Prettre.

La décomposition du dioxyde de carbone dans une torche à plasma haute fréquence est possible car l'oxygène, milieu oxydant, n'altère pas le fonctionnement de la décharge. De plus, la vitesse relativement faible d'éjection du plasma permet un temps de contact suffisant.

L'étude des spectres d'émission de la décharge souligne l'influence de la nature des conditions d'excitation sur les spectres obtenus.

Comme extension des travaux de Candless [1] et Lavallee [2], nous avons injecté du dioxyde de carbone dans une torche à plasma haute fréquence en vue d'étudier le rendement en oxygène de cette réaction.

L'étude thermodynamique [3] montre qu'on devrait obtenir, dans les produits trempés, une fraction molaire d'oxygène variant entre 5 et 32 % pour des températures de réaction s'échelonnant de 2 500 à 4 000°K.

1. Partie expérimentale. — 1.1. *Description.* — La décharge est produite dans une torche à plasma haute fréquence de la Société S. T. E. L. [fréquence d'oscillation : 6,7 MHz; puissance : 12 kW [4]]. Avec le générateur dont nous disposons, l'amorçage de la décharge dans le dioxyde de carbone n'est pas réalisable. Il est nécessaire de passer par l'intermédiaire de l'argon et d'introduire ensuite, progressivement, le dioxyde de carbone. De plus, de façon à éviter la destruction du tube en silice vitreuse par l'action thermique du plasma, nous l'avons protégé par une gaine d'air comprimé extérieure. Dans ces conditions, la décharge à la pression atmosphérique du dioxyde de carbone est stable.

Pour tremper et soutirer les gaz de la décharge, nous avons utilisé une sonde d'échantillonnage refroidie par une circulation d'eau [5]. La sonde est placée dans l'axe du tube à décharge et légèrement à l'intérieur (niveau des inducteurs) de façon à éviter l'introduction d'air.

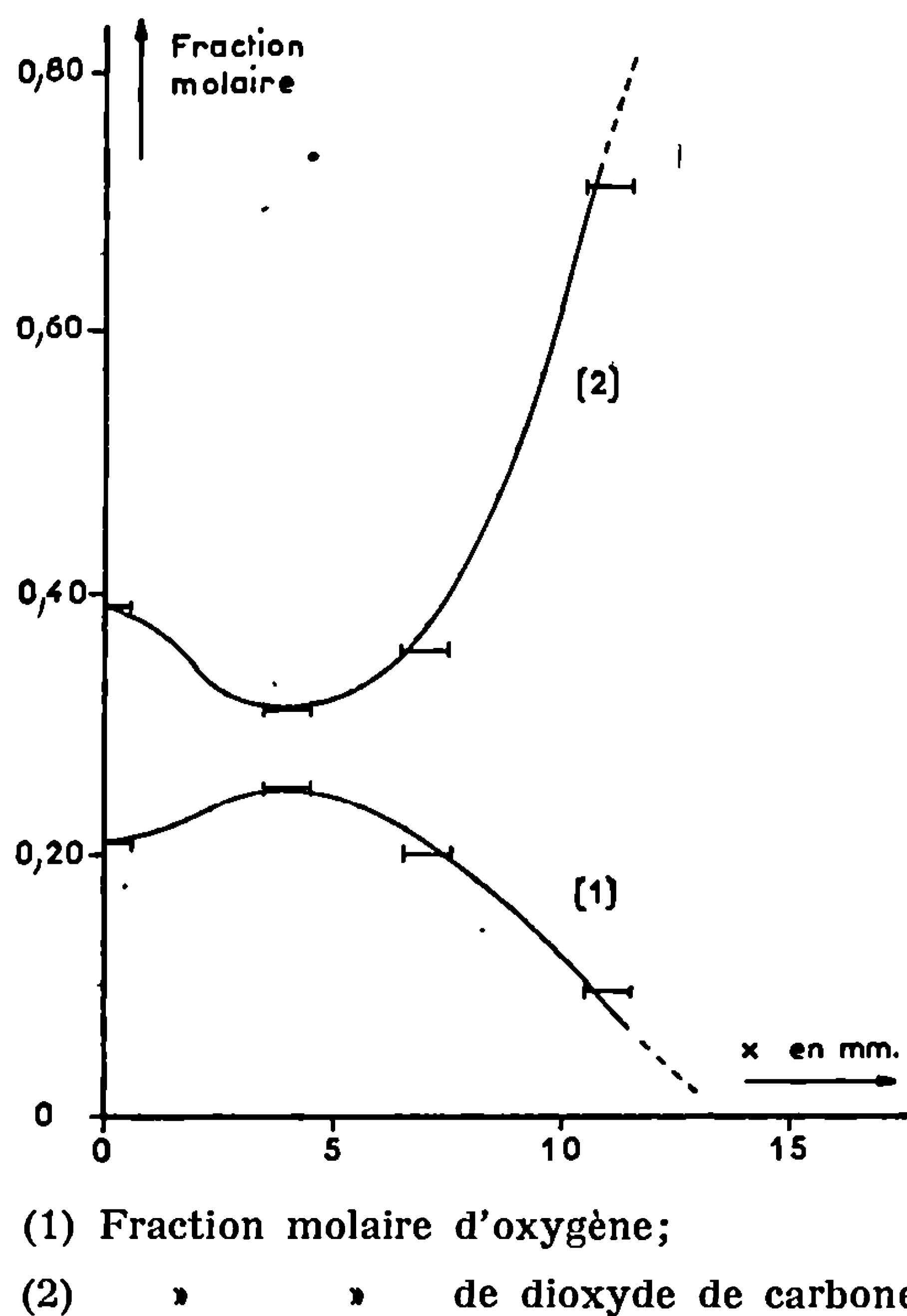
L'analyse des échantillons gazeux a été effectuée par absorption sélective au moyen de l'appareil d'Orsat et par chromatographie en phase gazeuse [6]. Grâce à ces deux méthodes d'analyse, nous avons pu comparer la reproductibilité des expériences et assurer nos résultats au pour-cent près.

1.2. *Résultats des mesures.* — Pour assurer la décharge, le générateur est presque à la limite de sa puissance de sorte qu'il est pratiquement illusoire d'essayer de faire varier cette dernière, c'est-à-dire la température

du plasma. Ainsi, pour un débit de dioxyde de carbone de 1500 l/h compatible avec un fonctionnement stable de la décharge, nous avons obtenu les fractions molaires suivantes :

$$O_2 = 22\ \%;\qquad CO = 40\ \%;\qquad CO_2 = 38\ \%.$$

Les mesures précédentes ayant été effectuées dans la partie axiale de la décharge, nous avons examiné la répartition radiale des fractions molaires. Nous avons constaté leur symétrie de révolution et reporté sur



(1) Fraction molaire d'oxygène;

(2) » » de dioxyde de carbone.

le graphique les résultats obtenus en fonction de x, position de l'axe de la sonde par rapport à l'axe du tube à décharge. Chaque point est représenté par un intervalle $\Delta x = 1$ mm correspondant au diamètre intérieur du tube d'aspiration de la sonde.

La courbe de variation de la fraction molaire d'oxygène a la même forme que la courbe de répartition de la température moyenne d'un plasma d'argon réalisé avec cette source ([4]). Elle vient donc confirmer la présence d'une zone centrale plus froide. De plus, à partir de ces courbes, nous avons calculé, par intégration graphique, les valeurs moyennes des fractions molaires correspondant à l'ensemble du débit de dioxyde de carbone, soit :

$$O_2 = 17\ \%;\qquad CO = 32\ \%;\qquad CO_2 = 51\ \%.$$

2. PARTIE SPECTRALE. — Les spectres d'émission relatifs à la décharge dans le dioxyde de carbone ne renferment ni les bandes de la molécule CO_2, ni les bandes Angström de CO ([7]). Nous avons observé seulement les bandes du système de Swann de la molécule C_2 et, très atténuées, celles du système violet de la molécule CN. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Laroche ([8]) dans le cas d'une décharge électronique fonctionnant à une fréquence de 1300 MHz. Ils sont en désaccord avec ceux trouvés par Mizuschima ([9]) dans une décharge à la pression ordinaire fonctionnant au moyen d'un oscillateur de 1,5 kW et de fréquence d'oscillation 43 MHz. Ces auteurs n'ont pas obtenu les bandes de Swann de la molécule C_2 alors qu'ils ont observé, par contre, les bandes Angström de CO près de l'électrode.

Pour évaluer la température moyenne du plasma, nous avons exploité les deux séquences $\Delta v = -1$ et $\Delta v = 0$ du spectre de vibration moléculaire de CN au moyen, soit des « courbes pyrométriques » de Spier ([10]), soit de l'intensité lumineuse émise par toute la bande ([11]) car les raies de rotation ne sont pas séparées, le pouvoir dispersif du spectrographe utilisé étant insuffisant dans ce domaine de longueur d'onde (20 Å/mm environ). Nous avons obtenu une température de 5 000°K qui est très supérieure à celle correspondant aux fractions molaires obtenues dans l'axe de la décharge, soit 3100°K et à celle mesurée avec un pyromètre optique à disparition de filament, soit 2 500°K. Cette discordance ne peut pas s'expliquer par l'approximation faite sur le coefficient d'émissivité et par les erreurs de mesure. Elle souligne la complexité de la réaction et l'hétérogénéité des différentes couches de la masse réactionnelle.

3. CONCLUSION. — La décomposition du dioxyde de carbone par la torche à plasma inductive à excitation haute fréquence est aisée car l'influence de l'oxygène, milieu oxydant, ne gêne en rien les conditions de fonctionnement de la décharge à cause de l'enceinte en silice vitreuse, alors que ce milieu est très agressif sur les électrodes métalliques ou en carbone des arcs soufflés.

L'examen spectrographique montre l'absence des bandes de la molécule CO_2 et des bandes d'Angström de CO mais révèle la présence des bandes de Swann de la molécule C_2. Ce résultat en désaccord avec les travaux de certains auteurs souligne l'importance de la nature des conditions d'excitation sur les spectres obtenus ([12]).

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) W. H. MC CANDLESS, *Aerospace Medical Research Lab. U. S. A. F.*, Rept. A. M. R. L.-T. D. R.-64-62, 1964.

(2) H. CL. LAVALLEE, *Thèse de Génie chimique*, Université de Laval, 1965.

(3) B. SIEGEL et L. SCHIELER, *Energetics of Propellant Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964, p. 86.

(4) J. BESOMBES-VAILHÉ, *J. Chim. Phys.*, 2, 1967, p. 370.

([5]) J.-L. Blanchet, J.-R. Parent et P.-A. Courtois, *Canad. J. Chem. Eng.*, 5, 1967, p. 264.

([6]) J. Besombes-Vailhé, *Thèse d'État*, Toulouse, 1968.

([7]) B. Rosen, *Atlas des longueurs d'onde*, Hermann et Cie, Paris, 1952.

([8]) J. Laroche, *Thèse d'État*, Paris, 1961.

([9]) S. I. Mizushima, Y. Morino, H. H. Hirabayashi, K. Kakihara et Y. Mizushima, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5176.

([10]) J. L. Spier et J. A. Smit, *Physica*, 7, 1942, p. 597.

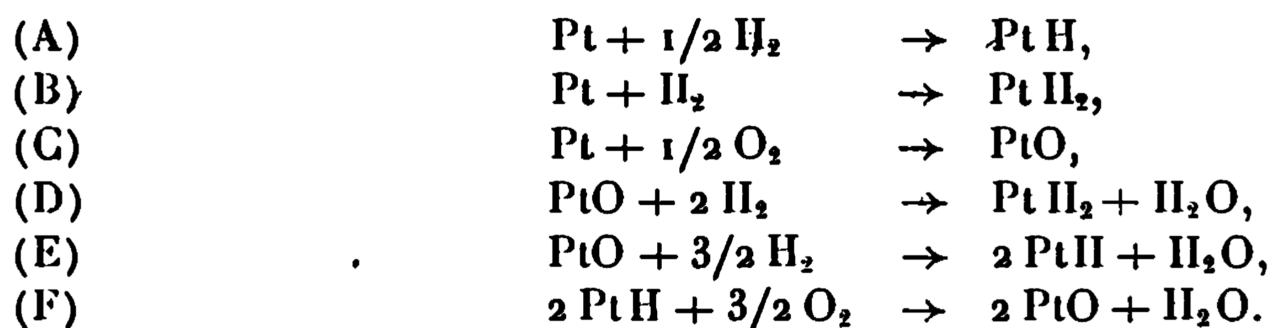
([11]) R. Bouigue, *Thèse d'État*, Paris, 1953; A. Pedoussault, *Thèse d'État*, Toulouse, 1962.

([12]) J. Attia et H. Triché, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 27.

(Institut du Génie chimique,
chemin de la Loge-Empalot, Toulouse, 4e, Haute-Garonne
et *Centre de Spectrographie, Nouvelle Faculté des Sciences,*
118, route de Narbonne, Toulouse, 4e, Haute-Garonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Stœchiométrie des réactions superficielles d'oxygène et d'hydrogène avec le platine.* Note (*) de Mlle **Yolande Barbaux**, MM. **Bernard Roger** et **Jean-Pierre A. Beaufils**, transmise par M. Marcel Prettre.

La chimisorption d'oxygène et d'hydrogène sur du platine peut mettre en jeu les réactions suivantes :



(A)	$Pt + 1/2\, H_2$	$\rightarrow$	PtH,
(B)	$Pt + H_2$	$\rightarrow$	PtH_2,
(C)	$Pt + 1/2\, O_2$	$\rightarrow$	PtO,
(D)	$PtO + 2\, H_2$	$\rightarrow$	$PtH_2 + H_2O$,
(E)	$PtO + 3/2\, H_2$	$\rightarrow$	$2\, PtH + H_2O$,
(F)	$2\, PtH + 3/2\, O_2$	$\rightarrow$	$2\, PtO + H_2O$.

Dans le cas de platine sur support, le nombre d'atomes de platine superficiels est inconnu. Mais en comparant des expériences de chimisorption faites sur un même échantillon, on peut obtenir des équations telles que les précédentes dans lesquelles le coefficient du platine est un nombre indéterminé n, le même pour toutes les équations. On peut ainsi déterminer une stœchiométrie relative.

Le nombre n d'atomes de platine par site adsorbant a été déterminé en complétant les mesures de chimisorption sur platine pur, par une mesure de l'aire B. E. T. et une estimation du nombre d'atomes de platine par unité de surface à partir des données cristallographiques. C'est ce qui a été fait par Spenadel et Boudart [1] pour (A) à 250°C, par Sieverts et Bruning [2] pour (B) à 20°C, par Benson et Boudart [3] pour (C) à 20°C.

Dans ce travail on a étudié la stœchiométrie relative des réactions (A) à (F) et l'on a admis que la valeur de n résultant des travaux cités était applicable aux catalyseurs sur support.

Les quantités chimisorbées ont été mesurées suivant une méthode gravimétrique déjà décrite [4]. Les principaux avantages de cette méthode résident dans la possibilité de suivre le dégazage et de séparer l'adsorption réversible et l'adsorption irréversible.

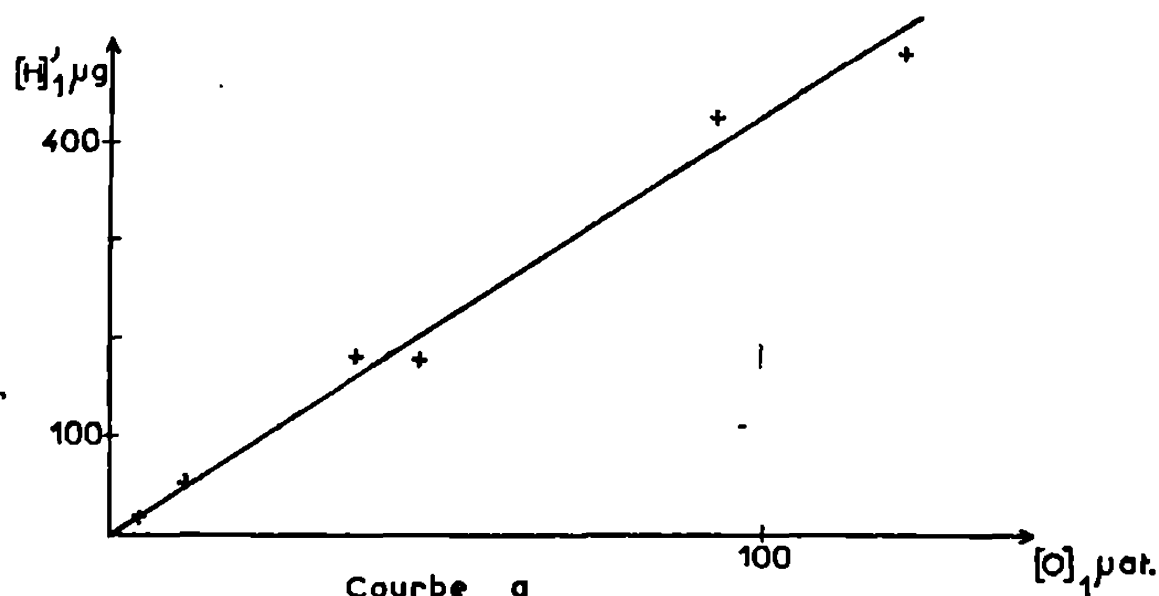
Cette dernière correspond en effet à la variation de masse après adsorption et remise sous vide.

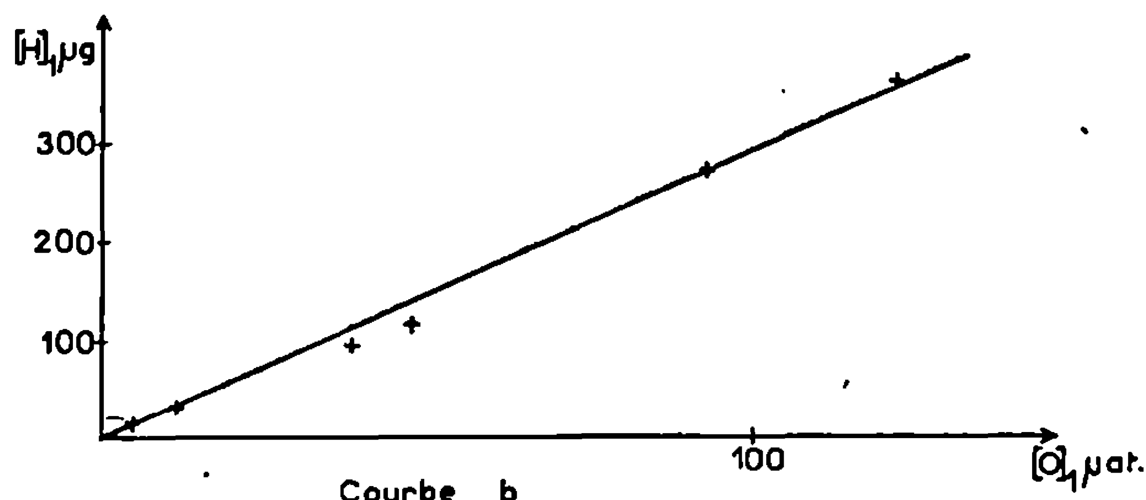
La balance utilisée était une balance Cahn, portée 1 g, sensibilité 1 µg.

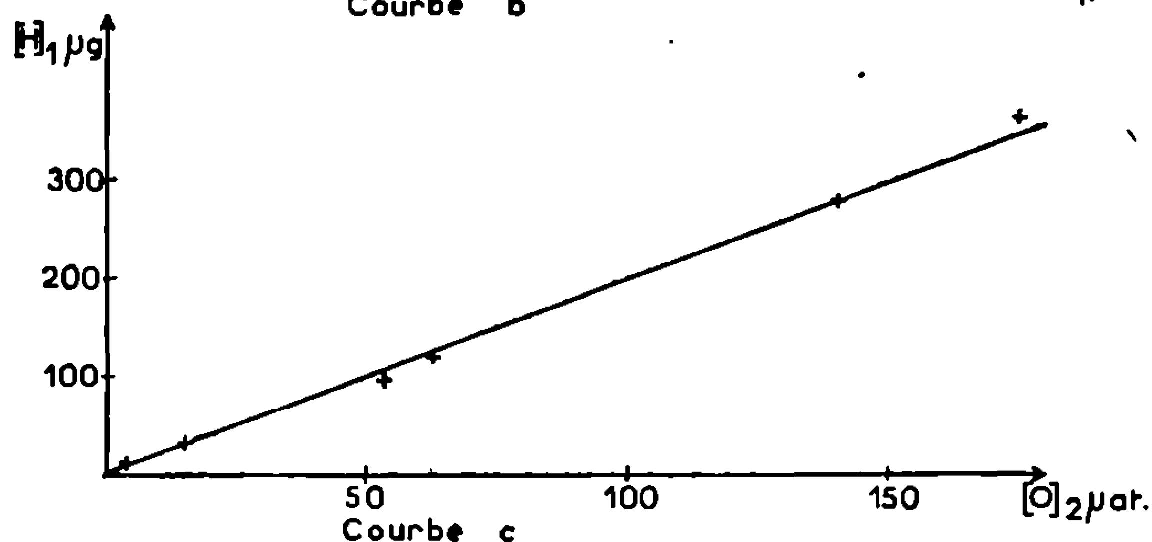
Les échantillons sont préparés par imprégnation d'alumine par une solution aqueuse d'acide chloroplatinique, évaporation de l'eau et réduction suivant une procédure décrite par Maurel et Germain [5].

Le dégazage est un traitement dans la balance 16 h à 500°C sous 10^{-5} torr. Toutes les adsorptions sont effectuées à température ambiante sous la pression de 50 torr pour l'oxygène, 20 torr pour l'hydrogène.

La courbe (*a*) démontre la stœchiométrie relative des réactions (C) et (D). L'équation (D) a été proposée par Mears et Hansford ([6]) dans des conditions expérimentales semblables. Elle est confirmée ici mais la dispersion des points est importante. Ceci est sans doute dû à la nécessité de retrancher la contribution du support à l'adsorption. Cette difficulté







n'apparaît pas pour les mesures d'adsorption irréversible, l'adsorption du support étant presque totalement réversible.

La courbe (*b*) démontre la stœchiométrie relative des réactions (C) et (E). L'équation (E) a été proposée par Gruber ([7]) et par Benson et Boudart ([3]). Il n'est pas surprenant que l'hydrogène adsorbé réversiblement à température ambiante ne soit plus adsorbé du tout à 350°C. Par contre, la méthode de Benson et Boudart ne distingue pas l'adsorption réversible de l'adsorption irréversible.

La courbe (*c*) démontre la stœchiométrie relative des équations (E) et (F). L'équation (F) explique le désaccord entre les résultats de Benson

et Boudart d'une part, de Mears et Hansford et de ce travail d'autre part. Les premiers dégazent leur échantillon à 500°C pendant 30 mn. Dans ces conditions la désorption de l'hydrogène est incomplète.

Par suite, lorsqu'ils mesurent l'adsorption d'oxygène, Benson et Boudart observent la réaction (F) sur certains des sites. Il en résulte une consommation plus grande d'oxygène et un rapport (hydrogène adsorbé)/(oxygène adsorbé) inférieur à 4.

Il est à noter que nous avons pu répéter plusieurs fois de suite le cycle des réactions (E) et (F) sans dégazage intermédiaire. L'eau s'accumule peu à peu sur l'alumine sans que sa désorption vienne altérer les résultats gravimétriques.

On peut conclure de ces expériences que la mesure gravimétrique de la partie irréversible de la chimisorption permet une détermination pratique et précise du nombre de sites actifs dans les catalyseurs à base de platine.

Le meilleur mode opératoire consiste à mesurer la quantité d'oxygène adsorbé sur un échantillon recouvert d'hydrogène. Étant donnée la méthode gravimétrique employée, le gain en sensibilité est de $1,5 \times 16 = 24$ fois par rapport à l'adsorption directe d'hydrogène et $0,5 \times 16 = 8$ fois par rapport à la méthode de Benson et Boudart.

Les informations qu'on peut déduire de ces expériences sur la dispersion du platine sur le support seront discutées dans une publication ultérieure en même temps que les résultats de mesures d'activité.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) L. Spenadel et M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 64, n° 2, 1960, p. 204.
(2) A. Sieverts et H. Z. Bruning, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 201, 1961, p. 136.
(3) J. E. Benson et M. Boudart, *Journal Catalysis*, 4, 1965, p. 704 et 710.
(4) J. E. Germain, M. Ostyn et J. P. A. Beaufils, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 686.
(5) R. Maurel et J. E. Germain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 930.
(6) D. E. Mears et R. C. Hansford, *Journal Catalysis*, 9, 1967, p. 125 et 134.
(7) H. L. Grurer, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 48.

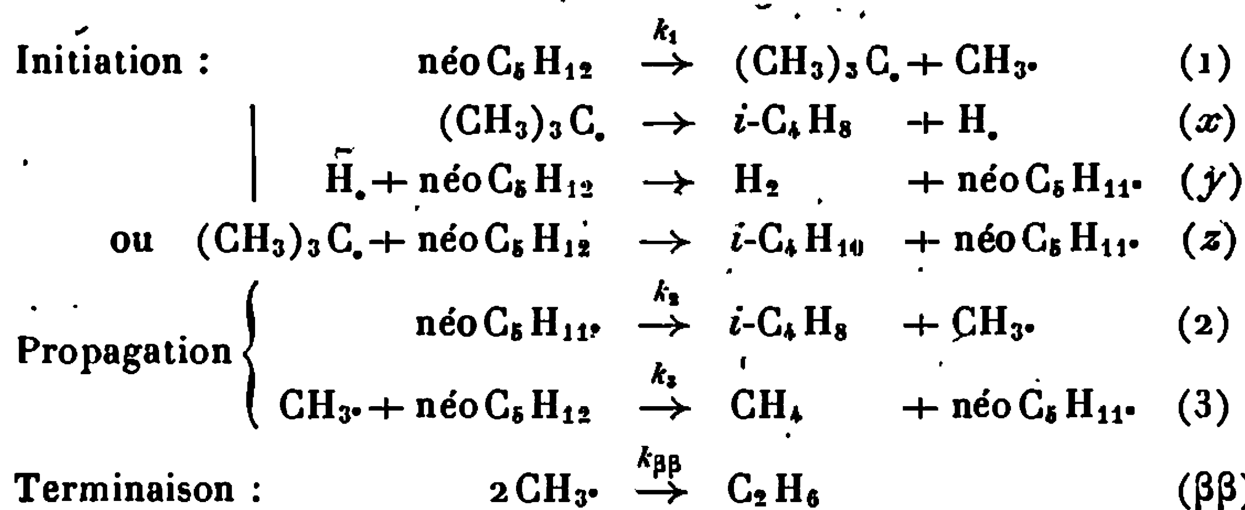
(*Laboratoire de Catalyse, Faculté des Sciences de Lille,*
B. P. n° 36, *Lille, Nord.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La pyrolyse du néopentane à l'instant initial.*

Note (*) de MM. **François Baronnet, Marjan Dzierzynski, René Martin** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

On étudie, par chromatographie gazeuse, la pyrolyse du néopentane à faible avancement. Les résultats expérimentaux sont essentiellement compatibles, à l'instant initial, avec un mécanisme homogène en chaînes longues, initiées par un processus d'ordre 1 et terminées par la combinaison, d'ordre voisin de 2, de deux radicaux libres CH_3. La constante de vitesse du processus monomoléculaire d'initiation est déterminée.

Engel, Combe, Letort et Niclause [1] ont étudié, par la méthode manométrique, la pyrolyse du néopentane. Le mécanisme radicalaire *en chaînes longues* suivant rend compte des caractéristiques cinétiques *globales* de la réaction *à l'instant initial* :



Initiation : $\text{néo}\,C_5H_{12} \xrightarrow{k_1} (CH_3)_3C^\bullet + CH_3^\bullet$ (1)

$(CH_3)_3C^\bullet \rightarrow i\text{-}C_4H_8 + H^\bullet$ (x)

$H^\bullet + \text{néo}\,C_5H_{12} \rightarrow H_2 + \text{néo}\,C_5H_{11}^\bullet$ (y)

ou $(CH_3)_3C^\bullet + \text{néo}\,C_5H_{12} \rightarrow i\text{-}C_4H_{10} + \text{néo}\,C_5H_{11}^\bullet$ (z)

Propagation $\begin{cases} \text{néo}\,C_5H_{11}^\bullet \xrightarrow{k_2} i\text{-}C_4H_8 + CH_3^\bullet & (2) \\ CH_3^\bullet + \text{néo}\,C_5H_{12} \xrightarrow{k_3} CH_4 + \text{néo}\,C_5H_{11}^\bullet & (3) \end{cases}$

Terminaison : $2\,CH_3^\bullet \xrightarrow{k_{\beta\beta}} C_2H_6$ ($\beta\beta$)

Si l'on suppose que le processus d'initiation (1) est d'ordre 1 et que celui de terminaison ($\beta\beta$) est d'ordre 2, ce mécanisme rend compte de l'ordre initial global $n_0 = 3/2$, qui a été déterminé manométriquement entre 80 et 450 mm de mercure [1] et qui doit représenter l'ordre de formation de CH_4 (ou de $i\text{-}C_4H_8$) :

$$\left[\frac{d(CH_4)}{dt}\right]_0 = k_3\left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}}\right)^{\frac{1}{2}} (\text{néo}\,C_5H_{12})_0^{\frac{3}{2}}.$$

D'après ce schéma simple, la pyrolyse du néopentane impliquerait l'équation stœchiométrique *primaire principale :*



(I) $$\text{néo}\,C_5H_{12} = i\text{-}C_4H_8 + CH_4$$

et les équations stœchiométriques *primaires mineures :*



(II) $$2\,\text{néo}\,C_5H_{12} = 2\,i\text{-}C_5H_8 + H_2 + C_2H_6;$$



(III) $$2\,\text{néo}\,C_5H_{12} = i\text{-}C_4H_8 + i\text{-}C_4H_{10} + C_2H_6.$$

Enfin on s'attendrait à avoir :

$$\left[\frac{d(H_2)}{dt}\right]_0 + \left[\frac{d(i\text{-}C_4H_{10})}{dt}\right]_0 = \left[\frac{d(C_2H_6)}{dt}\right]_0 = k_1\,(\text{néo}\,C_5H_{12})_0.$$

Nous avons cherché à confronter ces prévisions à l'expérience, en employant la technique moderne de la *chromatographie gazeuse* pour étudier la réaction à faible avancement, dans des réacteurs en « pyrex ». Le néopentane avait une pureté de 99,97 mole % (la seule impureté décelable était le *n*-butane). Des précautions ont été prises pour opérer, autant que faire se peut, en l'absence d'oxygène. Il convient de noter que la cinétique de la pyrolyse du néopentane est beaucoup moins sensible à l'oxygène que celle d'autres alcanes; nous estimons que les traces d'oxygène qui pourraient subsister ($\leq$ 0,025 %) n'ont pas d'influence notable sur la cinétique de la réaction.

Le but de la présente Note est de résumer les premiers résultats que nous avons obtenus entre 450 et 512°C, à des pressions initiales comprises entre 25 et 200 mm de mercure.

1. L'analyse, par chromatographie gazeuse, montre que l'équation (I) représente bien la stœchiométrie *primaire principale* de pyrolyse du néopentane.

On note toutefois un léger excès (croissant avec l'avancement) de méthane sur l'isobutène.

En accord avec le mécanisme précité, il apparaît *primairement* de *petites quantités* d'*hydrogène* et d'*éthane* et des *traces* d'*isobutane*.

Mais il se forme aussi *primairement* de *petites quantités* de *méthyl*-2 *butène*-1 et, entre les vitesses initiales d'apparition de ces corps, on vérifie, avec une bonne approximation, la relation suivante :

$$\left[\frac{d(H_2)}{dt}\right]_0-\left[\frac{d(\text{méthyl-2 butène-1})}{dt}\right]_0+\left[\frac{d(i\text{-}C_4H_{10})}{dt}\right]_0=\left[\frac{d(C_2H_6)}{dt}\right]_0.$$

Ceci nous conduit à *ajouter* aux équations (II) et (III) la nouvelle stœchiométrie *primaire mineure :*



(IV) $$\text{néo}C_5H_{12} \rightleftharpoons \text{méthyl-2 butène-1} + H_2.$$

Il paraît difficile actuellement de préciser avec certitude les processus « accessoires » responsables de cette stœchiométrie (IV). De telles complications ont déjà été observées dans la pyrolyse en chaînes de l'éthanal [2].

On note aussi la formation de *traces* d'éthylène, de propylène, de méthyl-2 butène-2, d'isoprène et d'un hydrocarbure en C_3 (allène vraisemblablement). Mais les vitesses *initiales* de formation de ces traces sont *très faibles* par rapport à celles d'apparition de H_2, de C_2H_6 et de méthyl-2 butène-1. Par contre, on ne décèle pas de traces appréciables de diméthyl-2.2 butane à faible avancement.

2. D'après ce qui précède,

$$v_0=\left[\frac{d(H_2)}{dt}\right]_0-\left[\frac{d(\text{méthyl-2 butène-1})}{dt}\right]_0+\left[\frac{d(i\text{-}C_4H_{10})}{dt}\right]_0=\left[\frac{d(C_2H_6)}{dt}\right]_0$$

doit représenter la vitesse initiale du processus d'*initiation* (1) :

$$k_1(\text{néo}C_5H_{12})_0.$$

L'expérience montre que v_0 est proportionnelle à la concentration initiale de néopentane, c'est-à-dire que le processus (1) est d'*ordre* 1. Sa *constante de vitesse* est sensiblement donnée par la relation

$$k_1 \simeq 10^{16,8} \exp\left(-\frac{82\,000}{RT}\right) \; s^{-1}.$$

Cette expression est à rapprocher de celle obtenue par Tsang ([3]) à beaucoup plus haute température et par une méthode très différente (tube à onde de choc, en présence de toluène)

$$k_1 \simeq 10^{16,1} \exp\left(-\frac{78\,200}{RT}\right) \; s^{-1}.$$

3. La pyrolyse du néopentane selon (I) est fortement auto-inhibée par l'isobutène formé. Aussi avons-nous déterminé la vitesse initiale V_0 de formation de CH_4 par une méthode d'extrapolation ([4]). Cette vitesse V_0 est pratiquement indépendante du rapport s/v du réacteur ($0{,}9 \leqq s/v$ cm$^{-1} \leqq 11$); le dépôt de PbO sur les parois n'affecte sensiblement pas non plus V_0. La pyrolyse du néopentane apparaît donc comme essentiellement *homogène* dans nos conditions expérimentales. L'ordre initial n_0 de formation de CH_4 augmente un peu avec la pression initiale de néopentane et *tend vers* 3/2; cette valeur est pratiquement atteinte à partir de 100 mm de mercure environ, en accord avec la détermination manométrique de Engel, Combe, Letort et Niclause ([1]).

Comme le processus d'initiation (1) est d'ordre 1 (*cf.* ci-dessus), la variation de n_0 avec la pression indique que la constante de vitesse $k_{\beta\beta}$ du processus ($\beta\beta$) de combinaison de deux radicaux CH_3. augmente tout d'abord avec la pression, puis en devient pratiquement indépendante au-delà de 100 mm de mercure environ. En accord avec cette interprétation, l'addition d'azote (95 mm de mercure) lors de la pyrolyse du néopentane à basse pression (25 mm de mercure) diminue la vitesse initiale V_0 d'apparition de CH_4.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

([1]) J. Engel, A. Combe, M. Letort et M. Niclause, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 453.

([2]) *Cf.* par exemple : G. M. Côme, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 548.

([3]) W. Tsang, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 4282.

([4]) F. Baronnet et G. M. Côme, à paraître.

(*Laboratoires de Chimie générale et de Chimie radicalaire,*
E. R. A. n° 136,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

THERMOCHIMIE. — *Enthalpie de saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse entre corps purs.* Note (*) de M. **Claude Zahra** et Mlle **Lucienne Lagarde**, transmise par M. Albert Tian.

Le microcalorimètre Tian-Calvet, employé comme intégrateur, nous permet de suivre les réactions lentes et d'en mesurer directement le débit thermique. Dans le but d'entreprendre un travail d'ensemble sur la chaleur des réactions de saponification, nous avons mesuré l'enthalpie de saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse entre corps purs, la chaleur de combinaison rapportée aux corps non dissous pouvant fournir des termes de comparaison mieux définis puisqu'elle est indépendante du solvant.

Principe de la méthode. — Nous avons à déterminer l'enthalpie de la réaction



$$\underset{\text{liquide}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{solide}}{KOH} \rightarrow \underset{\text{solide}}{CH_3COOK} + \underset{\text{liquide}}{C_2H_5OH} + \Delta H \text{ cal/mole.}$$

La chaleur X de cette réaction entre corps purs ($X = -\Delta H$) peut être obtenue à partir de la chaleur dégagée par la réaction chimique réalisée en présence d'un solvant.

Soit X_1 la chaleur dégagée par la réaction en solution, Q_r^D la chaleur de dissolution de l'ensemble des corps réagissants, Q_f^D la chaleur de dissolution de l'ensemble des corps formés.

En appliquant le principe de l'état initial et de l'état final, nous aboutissons à l'égalité

$$X = -\Delta H = X_1 + Q_r^D - Q_f^D.$$

Nous partirons donc de l'étape intermédiaire suivante que nous avons réalisée à 25°C :



$$\underset{\substack{\text{solution}\\ \text{conc. } \theta}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\substack{\text{solution}\\ \text{conc. } \theta}}{KOH} \rightarrow \underset{\substack{\text{solution}\\ \text{conc. } \theta}}{CH_3COOK} + C_2H_5OH + X_1 \text{ cal/mole.}$$

A l'instant zéro, on fait réagir une solution d'acétate d'éthyle de concentration θ_e et une solution de potasse de concentration θ_k.

On détermine aux instants t_1 et t_2 les quantités θ_1 et θ_2 d'ester saponifiées et l'on mesure, pendant le même temps, le débit thermique q. Pour une molécule transformée, la chaleur mesurée serait $Q = q/(\theta_2 - \theta_1)$.

La détermination de la chaleur de saponification X_1 à partir de la mesure de l'effet thermochimique réellement obtenu, Q, nécessite des corrections relatives aux chaleurs de dissolution et de dilution. En effet, les produits formés se dissolvent dans un milieu dont la composition est constamment variable au cours de la réaction, tandis que les produits réagissants disparaissent.

Soit Q_r^d la chaleur de dilution des corps réagissants, Q_f^d celle des corps formés, on aura

$$X_1 = Q - Q_r^d + Q_f^d.$$

La détermination de la thermicité de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse à l'état pur est donc liée à la connaissance des différents effets que nous venons d'énumérer et que nous avons étudiés séparément.

La mesure de la quantité saponifiée entre deux instants t_1 et t_2 nécessite une étude préalable de la réaction.

Étude cinétique de la réaction de saponification. — Les conditions expérimentales de notre étude cinétique nous ont été imposées par les mesures calorimétriques. Pour que la réaction puisse être suivie avec précision au microcalorimètre, il fallait que la chaleur q, dégagée par la saponification de $\theta_2 - \theta_1$ moles de réactifs entre les instants t_2 et t_1 soit mesurée avec une erreur relative assez faible. Le mélange des réactifs apporte de nombreuses perturbations à la réaction et ces effets parasites ne sont complètement dissipés qu'au bout de 1 h. Il nous a donc fallu agir sur la vitesse de la réaction pour que la quantité saponifiée pendant cette première heure ne soit pas trop importante. Nous avons donc choisi de travailler à la température de 25°C, dans de l'éthanol à 95 % en poids et à une concentration de 0,100 mole/l pour chacun des réactifs.

La cinétique a été suivie par conductimétrie, à l'aide d'un appareil « Tacussel » type CD 7. La décroissance de conductibilité due au remplacement progressif des ions OH^- par CH_3COO^- est enregistrée de façon continue, tout au long de la réaction.

La saponification est une réaction bimoléculaire dont l'équation de vitesse, dans le cas où les produits réagissants sont en quantité stœchiométrique se traduit par

$$v = -\frac{d\theta_t}{dt} = k(\theta - \theta_t)^2,$$

θ étant la concentration initiale en potasse et en ester et θ_t la quantité saponifiée.

La constante de vitesse $k = (1/t)\,[\theta_t/\theta(\theta - \theta_t)]$ a été trouvée égale à $10{,}80 \pm 0{,}08\ \text{l.mole}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Étude calorimétrique. — Nous avons utilisé un microcalorimètre Tian-Calvet à conduction employé comme fluxmètre différentiel [1]. La réaction est suivie à l'aide d'un suiveur de spot « Photodyne » de la Société Sefram et nous enregistrons le débit thermique en fonction du temps.

L'aire du thermogramme est proportionnelle à la chaleur dégagée par la réaction et les résultats des étalonnages que nous avons effectués, par effet Joule, d'une part, et par dilution de l'acide sulfurique d'autre part, nous permettent de déterminer la chaleur dégagée au cours de l'expérience thermochimique.

1. Étude de la réaction en solution. — Nous avons utilisé le dispositif expérimental classique dont l'élément laboratoire comporte une cellule contenant 8 cm³ de potasse 0,125 M et une ampoule à siphon,

obturée par un bouchon de mercure, contenant 2 cm³ d'ester 0,500 M.

Le mélange des réactifs provoque un débit thermique assez important et l'intégration du thermogramme entre 1 et 7 h nous a donné le résultat suivant :

$$q = 3{,}22 \text{ cal à } 0{,}7\ \% \text{ près.}$$

q est le bilan thermique de la réaction en solution. Pour déterminer x_1, il nous faut mesurer séparément les chaleurs de dilution des corps réagissants et des corps formés pendant le même intervalle de temps.

a. Chaleur due à la disparition de l'ester entre 1 *et* 7 h. — Pendant ce temps, la concentration de la solution en ester est passée de 48.10^{-3} à 11.10^{-3} mole/l. Au point de vue expérimental, nous avons opéré en sens inverse en réalisant le mélange de :

— 8 cm³ de solution alcoolique d'acétate d'éthyle 0,011 M;

— 2 cm³ de solution alcoolique d'acétate d'éthyle 0,196 M.

En toute rigueur, nous aurions dû effectuer le mélange dans le milieu réactionnel ([2]), mais la réaction n'est pas suffisamment lente, et la chaleur de saponification perturberait trop l'effet dû à la dilution. Pour toutes ces mesures concernant les chaleurs de dissolution et de dilution nous considérerons qu'aux concentrations où nous opérons, la présence des autres éléments dans la solution n'apporte pas de variation notable aux valeurs trouvées dans le solvant pur.

L'effet thermique obtenu dans le cas présent est extrêmement faible. Nous enregistrons un dégagement de chaleur inférieur à 0,01 cal. La disparition d'ester de la solution produit donc l'effet thermique contraire, soit

$$q_e^d = -\,0{,}01 \text{ cal à } 10\ \% \text{ près.}$$

b. Chaleur due à la disparition de la potasse entre 1 *et* 7 h. — Les conditions expérimentales sont en tout point identiques aux précédentes. La disparition de potasse de la solution produit un effet thermique assez important, soit

$$q_k^d = -\,0{,}31 \text{ cal à } 5\ \% \text{ près.}$$

c. Chaleur due à l'apparition d'acétate de potassium entre 1 *et* 7 h. — C'est l'inverse d'une dilution. Entre 1 et 7 h, il s'est formé $36{,}4.10^{-3}$ moles d'acétate de potassium par litre de solution. Nous avons effectué la mesure directe en mélangeant :

— 8 cm³ de solution alcoolique d'acétate de potassium 0,052 M;

— 2 cm³ de solution alcoolique d'acétate de potassium 0,234 M.

L'effet thermique est faible. Nous observons un dégagement de chaleur de l'ordre de 0,01 cal, soit

$$-\,q_s^d = +\,0{,}01 \text{ cal à } 10\ \% \text{ près.}$$

d. Chaleur propre à la réaction en solution :

$$x_1 = q - q_e^d - q_k^d + q_s^d = 3{,}22 + 0{,}01 + 0{,}31 - 0{,}01 = 3{,}53 \text{ cal.}$$

La mesure ramenée à une mole de réactif donne $X_1 = 9\,700 \pm 100$ cal/mole.

2. ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE CORPS PURS. — Pour déduire la chaleur X de cette réaction de la valeur X_1 précédente, il nous faut connaître les chaleurs de dissolution des corps réagissants et des corps formés dans le solvant choisi et dans les conditions de concentration finale définies pour la réaction en solution, soit 0,100 mole/l.

a. Chaleur de dissolution de l'ester dans l'alcool. — Nous avons utilisé les données de P. S. Murti et Matthew Van Winkle ([3]) et celles de Hirobe ([4]). Nous avons adopté la valeur

$$Q_e^D = +1200 \text{ cal/mole à } 25 \text{ cal près.}$$

b. Chaleur de dissolution de la potasse dans l'alcool. — Nous l'avons mesurée et trouvée égale à

$$Q_k^D = +9\,000 \text{ cal/mole à } 250 \text{ cal près.}$$

c. Chaleur de dissolution de l'acétate de potassium dans l'alcool. — La dissolution provoque un refroidissement. Nous avons trouvé

$$Q_s^D = -2\,225 \pm 50 \text{ cal/mole.}$$

d. Enthalpie de la réaction entre corps purs :

$$X = X_1 + Q_e^D + Q_k^D - Q_s^D = 9\,700 + 1\,200 + 9\,000 + 2\,225 = 22\,125 \text{ cal/mole.}$$

L'erreur absolue que l'on attribue à ce résultat est la somme des erreurs absolues réalisées sur chaque mesure, soit 450 cal.

L'enthalpie de saponification de l'acétate d'éthyle pur par la potasse solide est donc égale à

$$\Delta H = -22,1 \text{ kcal/mole à } 2\,\% \text{ près.}$$

En dépit des nombreuses mesures différentes que nous avons eu à réaliser, cette méthode de détermination directe de la thermicité des réactions organiques demeure intéressante par sa précision. Cette dernière serait, en effet, difficile à atteindre à partir des chaleurs de combustion qui s'expriment toujours par des nombres très grands [([5]), ([6])].

(*) Séance du 7 octobre 1968.

([1]) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
([2]) Mlle BÉRANGER et A. TIAN, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1907.
([3]) P. S. MURTI et MATTHEW VAN WINKLE, *Chem. and Eng. Data Series*, 3, n° 1, 1958.
([4]) HIROBE, *J. Fac. Sc. Tokyo*, 1, 1926, p. 155-222.
([5]) E. CALVET, *Thèse*, Paris, 1932.
([6]) Mme BÉRANGER-CALVET, *J. Chim. Phys.*, 24, 1927, p. 325-345.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Faculté des Sciences,
Marseille Saint-Jérôme, Bouches-du-Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin sur les oxydes de cobalt.* Note (*) de MM. **Gérard Magner** et **Michel Savy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'application de la méthode tensiocinétique à l'étude de la réduction de l'oxygène sur électrodes d'oxyde de cobalt a permis de séparer le courant dû à la réduction de l'oxyde de celui dû à la réduction de l'oxygène. La présence d'oxygène a pour effet d'inhiber le courant de réduction de l'oxyde.

La réaction de réduction de l'oxygène sur oxyde de cobalt en couches minces sur support métallique a été étudiée par les méthodes stationnaires ([1]) et impulsionnelles ([2]). Les résultats s'interprétaient par le schéma de réduction à deux électrons, l'eau oxygénée n'ayant pas été détectée.

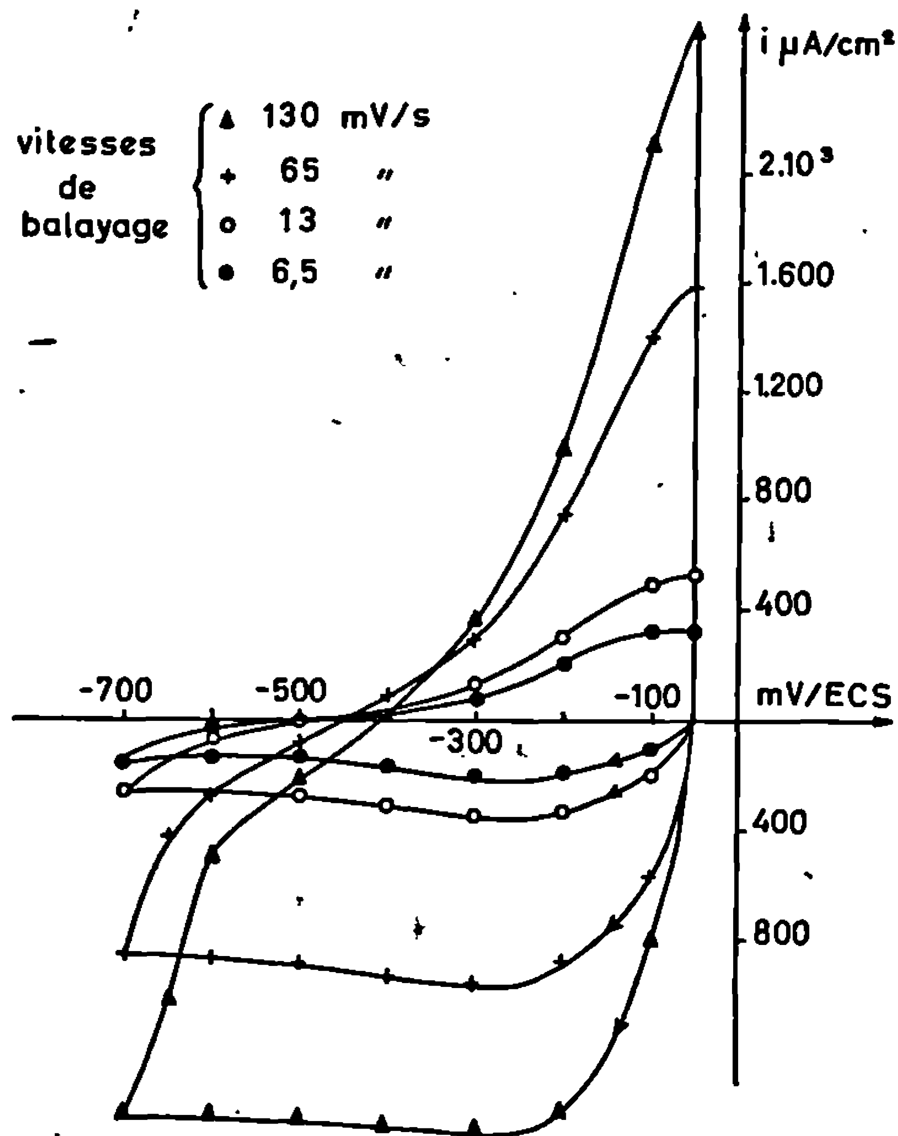


Fig. 1. — Balayage de tension sous hélium à différentes vitesses.

Le courant limite, indépendant du régime d'agitation peut être relié à la diminution du recouvrement d'oxygène adsorbé et au développement d'une barrière de potentiel non précisé. Dans le domaine de polarisation cathodique appliquée, l'oxyde stable est CoO ([3]). Les techniques utilisées n'avaient pas permis d'identifier l'oxyde superficiel dans les conditions stationnaires.

La méthode tensiocinétique a permis, sur électrode de platine, d'étudier l'influence de la formation et de la décomposition des couches d'oxydes ([4]) sur la cinétique de réduction de l'oxygène. Elle a été également appliquée par Yeager dans le cas d'électrode de NiO ([5]).

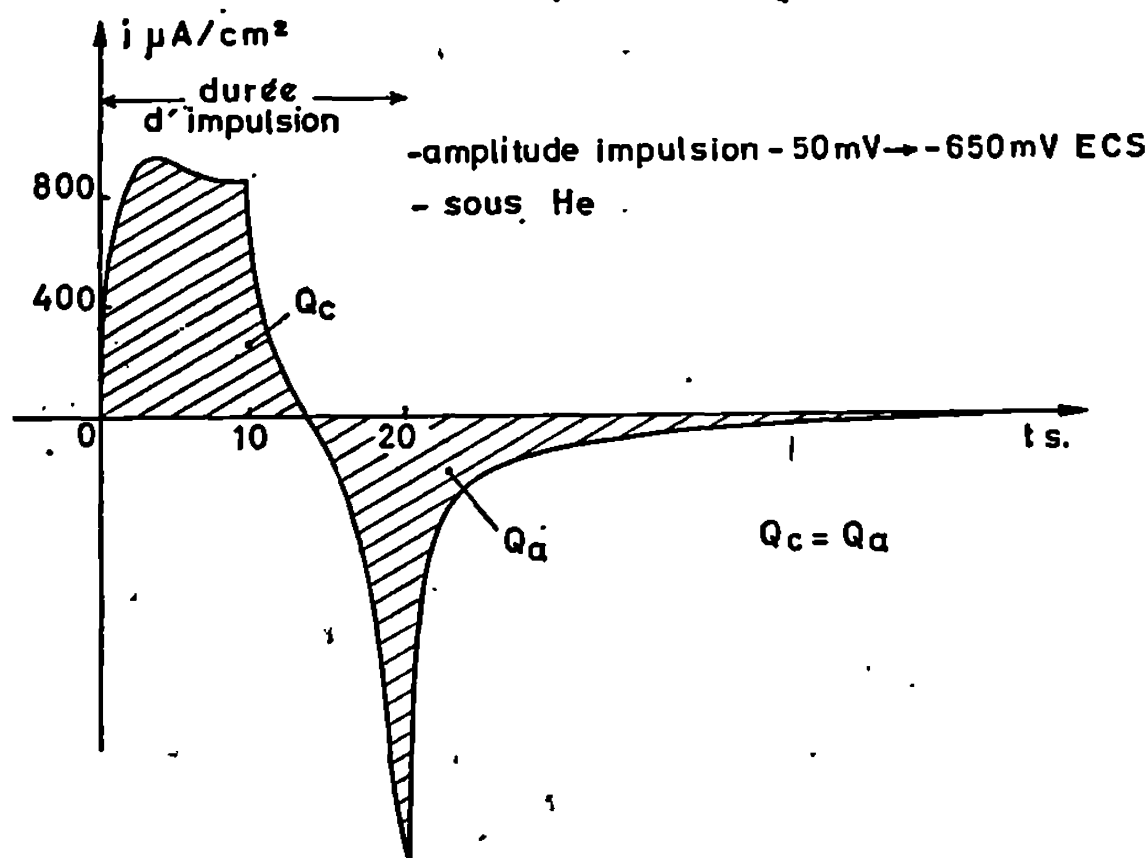


Fig. 2. — Courbe intensité-temps suivant une impulsion triangulaire à 60 mV.s⁻¹ pendant 20 s.

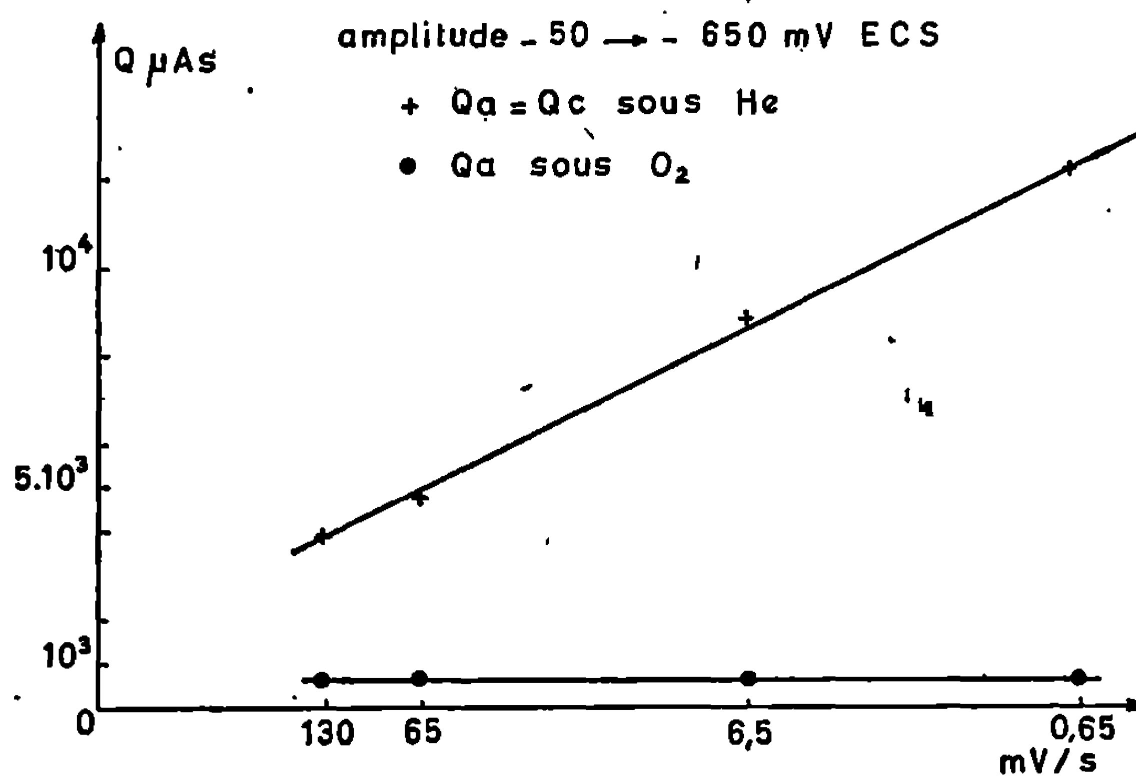


Fig. 2 *bis*. — Quantité d'oxyde transformé en fonction de la vitesse de balayage.

Le but de la présente Note consiste, à l'aide de cette méthode, à déterminer sous tension la nature de l'oxyde superficiel. Le montage comprend un potentiostat « Wenking » 66 TA 1 commandé par un générateur d'impulsions « Tacussel » GS TP. L'électrolyte est constitué par KOH (0,5 N).

Initialement le domaine de potentiel exploré se situe entre — 50 et — 700 mV E. C. S. correspondant l'un au potentiel d'équilibre, l'autre

au courant limite de réduction de O_2. Les vitesses de balayage varient de 130 à 0,65 mV/s.

Sous hélium, les courbes *i*-V_1 assez aplaties, présentent un maximum vers — 250 mV E. C. S. indépendant de la vitesse de balayage (*fig.* 1). Ce potentiel correspond [3] à la réduction de Co_3O_4 en CoO ou $Co(OH_2)$. Les quantités d'électricité anodiques égales aux quantités cathodiques (*fig.* 2 et 2 *bis*) varient de 4 000 à 12 000 μC proportionnellement au logarithme de la vitesse de balayage.

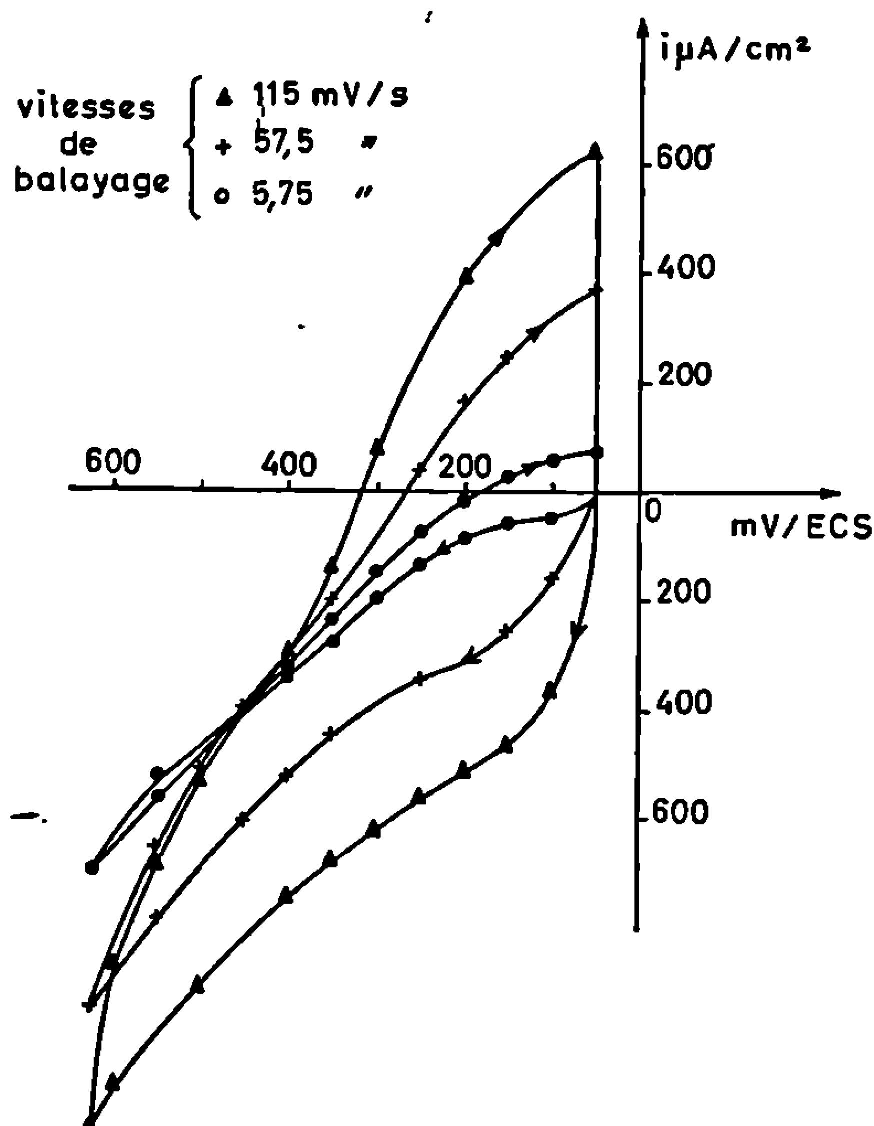


Fig. 3. — Balayage de tension sous O_2 à différentes vitesses.

Sous O_2 dans les mêmes conditions (*fig.* 3), à des vitesses de balayage inférieures à 6,6 mV.s^{-1}, les courbes *i*-V se rapprochent des courbes stationnaires. Le maximum observé sous hélium disparaît. A des potentiels plus cathodiques que — 250 mV, les intensités de courant sont supérieures sous O_2 à celles sous hélium.

Aux potentiels plus anodiques que — 250 mV E. C. S., les courants observés sont moins intenses que sous hélium. Aux vitesses de balayage rapides 130 mV/s, le courant résultant est plus faible que sous hélium. Les courants anodiques sont, quelle que soit la vitesse de balayage, plus faibles que sous hélium. Sous O_2 on peut donc discerner à la fois la réduction de l'oxyde qui se produit initialement et la réduction de O_2, la substitution de l'hélium par O_2 ayant pour effet de diminuer la vitesse de réduction de Co_3O_4.

Les quantités d'oxyde réduit (*fig.* 2 *bis*) sont indépendantes de la vitesse de balayage et compte tenu du facteur de rugosité correspondent à une à deux monocouches. La réduction de l'oxygène peut donc s'effectuer, soit directement sur l'oxyde réduit, soit après diffusion sur Co_3O_4 sous-jacent. La mesure simultanée, en fonction du potentiel de la quantité d'oxyde réduit et de la variation de recouvrement en oxygène adsorbé, devrait permettre de déterminer leur activité respective.

(*) Séance du 30 septembre 1968.

(1) M. Bonnemay, E. Levart, G. Bronoël et M. Savy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4212.

(2) M. Savy, 18e Réunion C.I.T.C.E., Schloss Elmau, 1967; *Electro. Acta*, 13, no 6, 1968, p. 1359.

(3) M. Pourbaix, *Atlas Electrochimique*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 325.

(4) F. G. Will et C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 258 et 270.

(5) E. Yeager et A. Kozawa, Rapport Astia AD 429.248.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

SPECTROCHIMIE. — *Attribution d'un système de bandes à un nouveau radical* Ge I. Note (*) de MM. **André Chatalic, Pascal Deschamps** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Georges Champetier.

Un système de bandes apparaît entre 2 900 et 3100 Å dans le spectre d'absorption qui suit la photolyse par éclair du triéthyliodogermane. Il est analogue aux systèmes $C^2\Sigma$—$X^2\Pi$ de GeCl et Ge Br et nous l'attribuons au nouveau radical Ge I.

Parmi les spectres des monoiodures du quatrième groupe B, seuls sont connus ceux de Pb I et de Sn I [(1), (2)]; ce dernier a été découvert très récemment en photolyse par éclair. Pour tenter d'obtenir celui de Ge I, nous avons photodissocié en spectroscopie-éclair un composé iodé du germanium ayant une tension de vapeur non négligeable à la température ordinaire, le triéthyliodogermane.

L'appareil utilisé est de conception classique. La chambre réactionnelle a une longueur utile de 50 cm; elle est en quartz transparent jusqu'à 1600 Å et coaxiale avec le tube photolytique. Nous dissocions 0,1 mm de mercure de $(C_2H_5)_3$Ge I dilué 100 fois avec de l'hélium, par un éclair dissipant une énergie de 1800 J. Les spectres sont pris au moyen d'un spectrographe donnant une dispersion inverse de 15 Å/mm, sur plaque « Kodak » IN.

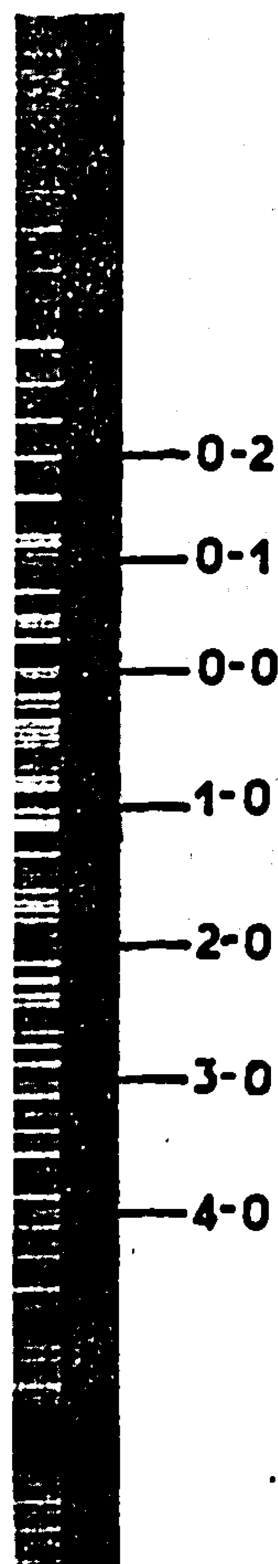
TABLEAU I.

Schéma vibrationnel du nouveau système de bandes, avec la numérotation la plus probable.

v''. v'.....	0.		1.		2.		3.		4.
0...........	32 993	304	33 297	302	33 599	301	33 900	298	34 198
	246								
1...........	32 747		—		—		—		—
	244								
2...........	32 503		—		—		—		—

A part quelques raies du germanium, les spectres d'absorption ne contiennent qu'un fond continu de longueur d'onde maximale 3100 Å et une dizaine de bandes assez diffuses comprises entre 2900 et 3100 Å (*figure*); celles-ci apparaissent 2 μs après l'éclair photolytique, écart minimal donné par notre appareil; elles sont les plus intenses pour un délai de 25 μs et disparaissent au bout de 200 μs. Dégradées vers le violet, elles sont distribuées en deux courtes progressions; la bande située à 32 993 cm^{-1}, commune aux deux progressions, est sans doute la bande (0, 0). Les nombres d'onde des têtes des bandes se rangent dans le schéma de Deslandres du tableau I. Nous déduisons les constantes :

$$\nu_e = 32\,967\ cm^{-1} \begin{cases} \omega'_e = 308\ cm^{-1}, & \omega''_e = 250\ cm^{-1}; \\ \omega'_e x'_e \simeq 2\ cm^{-1}, & \omega''_e x''_e \simeq 2\ cm^{-1}. \end{cases}$$



Le système de bandes de Ge I.

Nous attribuons ce système à Ge I car :

— les constantes vibrationnelles des états supérieur et inférieur sont suffisamment voisines de celles de la molécule isoélectronique SnBr (tableau II);

— pour les systèmes de bandes dégradées vers le violet, les termes électroniques et les fréquences vibrationnelles décroissent régulièrement de GeF à GeCl, GeBr et GeI (tableau II).

TABLEAU II.

Constantes déduites des systèmes $C^2\Sigma - X^2\Pi$.

Molécule.	ν_e (cm⁻¹).	ω'_e (cm⁻¹).	ω''_e (cm⁻¹).
Ge F ([3])	35 007,4	800,4	664,5
Ge Cl ([4])	33 992,2	526,6	408,4
Ge Br ([4])	33 413,4	383,7	296,6
Ge I*	32 967	308	250
Sn Br ([2])	33 062	304,3	246,7

Pour désigner les états excités, nous rétablissons l'ordre alphabétique pour des énergies électroniques croissantes; nous appelons C l'état supérieur du système de Ge I, car il est analogue à l'état $C^2\Sigma$ de GeCl, d'énergie supérieure aux états $A^2\Sigma$ et $B^2\Delta$ de cette dernière molécule ([5]). Le nouveau système de bandes correspond donc à la transition $C^2\Sigma - X^2\Pi$ de GeI. D'ailleurs, après photolyse par éclair des tétrachlorure et tétrabromure de germanium, nous n'observons que les systèmes analogues de GeCl et de GeBr; les sous-systèmes ayant pour état inférieur le composant $^2\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental sont bien développés et contiennent de nombreuses bandes nouvelles ([6]); par contre, les sous-systèmes $C^2\Sigma - X^2\Pi_{3/2}$ sont peu intenses. Nous n'avons donc photographié ici que la transition $C^2\Sigma - X^2\Pi_{1/2}$ de GeI.

Remarquons que, comme pour beaucoup de décompositions photolytiques d'halogénures, les radicaux diatomiques sont détectés dans des états vibrationnellement excités, puisque nous observons les bandes (0, 1) et (0, 2).

M. le Professeur Lesbre et M. Manuel nous ont fourni le triéthyliodogermane.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

([1]) K. Wieland et R. Newburgh, *Helv. Phys. Acta*, 22, 1949, p. 590.
([2]) G. A. Oldershaw et K. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 616.
([3]) E. B. Andrews et R. F. Barrow, *Proc. Phys. Soc.*, 63, 1950, p. 185.
([4]) W. Jevons, L. A. Bashford et H. V. A. Briscoe, *Proc. Phys. Soc.*, 49, 1937, p. 532.
([5]) P. Deschamps, A. F. Robert et G. Pannetier, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1084.
([6]) G. Pannetier, A. Chatalic et P. Deschamps (à paraître).

(Laboratoire de Cinétique chimique
de la Faculté des Sciences de Paris,
1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e, E. R. A. au C. N. R. S. no 24.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la sulfuration du cuivre par l'hydrogène sulfuré entre 400 et 700°C.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Crousier** et **Marc Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans l'intervalle de température étudié la sulfuration du cuivre par l'hydrogène sulfuré suit une loi linéaire. L'énergie d'activation trouvée est de $9 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1}. A partir de ces résultats et d'une étude de la morphologie des échantillons, il est proposé un processus pour le déroulement de cette réaction.

La présente Note rapporte les résultats que nous avons obtenus dans la formation des couches épaisses de sulfure de cuivre par réaction sur ce métal de l'hydrogène sulfuré sous une pression de 760 torr.

Les échantillons utilisés sont, soit des plaquettes polycristallines de dimensions approximatives $15 \times 15 \times 0,4$ mm, soit des monocristaux dont les dimensions varient aux alentours de $9 \times 12 \times 2$ mm. Les premiers sont découpés dans du cuivre très pur : 99,999 % de cuivre. Les seconds, préparés à partir du cuivre spectrographiquement pur, ne contiennent qu'environ 10 parties par million en poids (10^{-6}) d'impuretés.

La préparation des surfaces est faite par polissage sous courant d'eau, uniquement au papier 600 pour les monocristaux; sur toute la série de papiers abrasifs (220, 320, 400 et 600) pour les autres échantillons.

Le poids de ces échantillons est d'environ 0,5 g pour les polyeristaux et de 1,8 g pour les monocristaux.

L'appareillage est en tout point identique à celui que nous avons déjà décrit [1]. Après polissage, les échantillons sont nettoyés à l'alcool puis subissent un recuit sous hydrogène. La réaction se fait avec un débit en hydrogène sulfuré de 200 ml.mn^{-1}.

Les courbes donnant l'augmentation de poids de l'échantillon en fonction du temps (*fig.* 1) sont linéaires. On obtient un palier par disparition totale du métal. L'épaisseur assez faible de ces échantillons permet d'atteindre ce palier très rapidement. La constante de vitesse linéaire de cette réaction augmente avec la température dans l'intervalle étudié. Une représentation $\log K = f(1/T)$ donne une droite (*fig.* 2) et le calcul de l'énergie d'activation conduit à la valeur $E = 9,2 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1}. Il est à noter que ces résultats sont identiques pour les échantillons monocristallins et polycristallins.

L'observation au microscope métallographique ne permet de mettre en évidence qu'une seule couche compacte. Lorsque la sulfuration est totale, l'échantillon de métal est remplacé par une cavité entourée de la couche de sulfure. Dans le cas où la réaction n'est pas poursuivie jusqu'à son terme la couche est, partout, adhérente au métal. Les angles du métal

sont légèrement effilés à l'intérieur du sulfure alors que le sulfure présente, sur sa périphérie, pour les échantillons minces (0,4 mm), une surépaisseur régulière.

Les diagrammes de diffraction de rayons X effectués à partir de la couche de sulfure prélevée aussi bien sur des échantillons polycristallins que monocristallins mettent en évidence la présence d'une seule phase. Nous avons identifié la forme α (basse température) du sulfure Cu_2S (chalcosine)

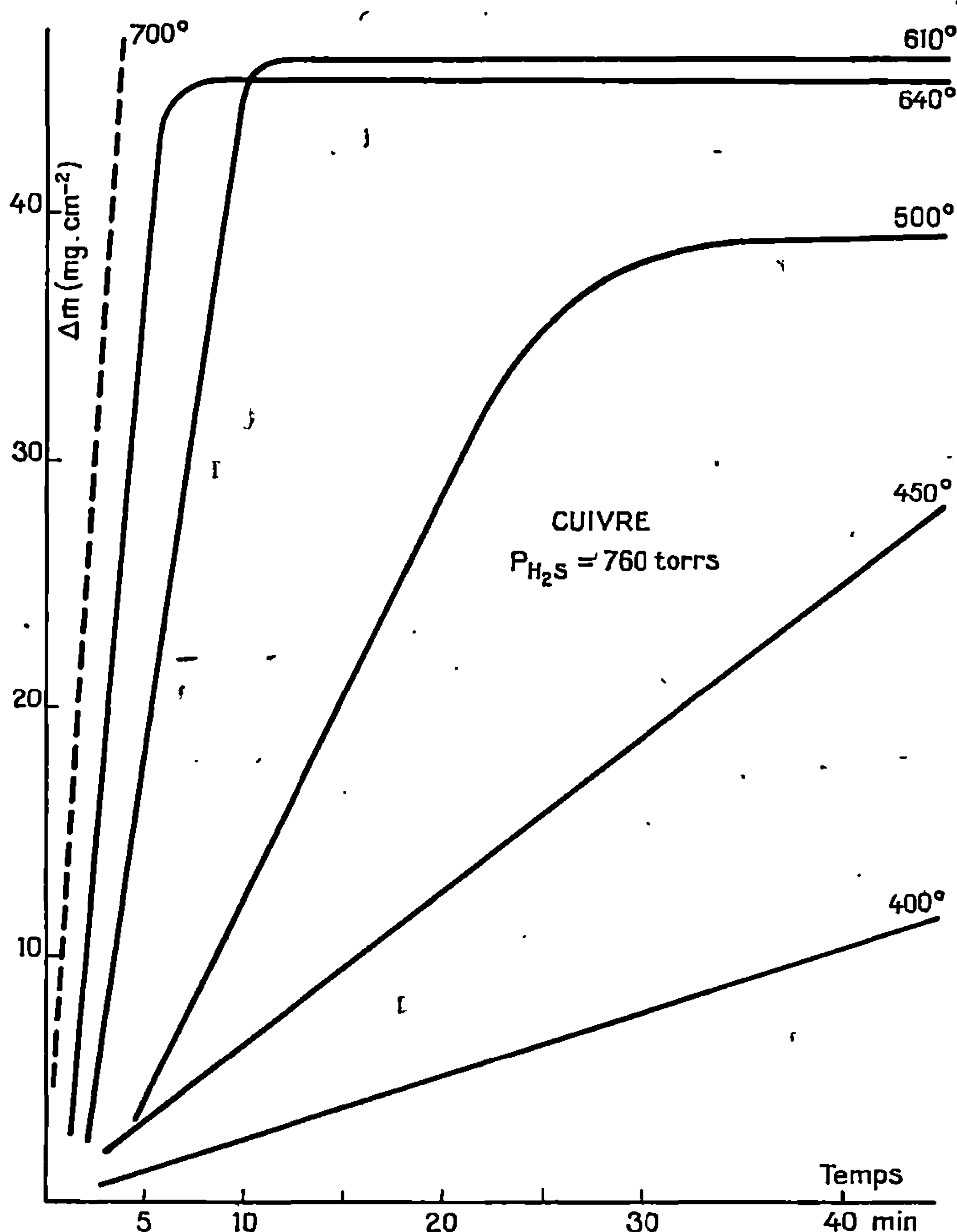


Fig. 1.

orthorombique ([3]) et ceci quel que soit l'avancement de la réaction. Ce résultat est confirmé par les rapports de la masse de soufre à celle du cuivre qui est toujours comparable, pour tous les essais, à la valeur de ce même rapport dans Cu_2S. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Dravnieks ([4]) et par Evans et Farnehough ([5]).

Nos conclusions porteront sur deux points : d'une part sur la morphologie des échantillons, d'autre part sur le processus cinétique.

a. Les points de fusion du Cu (1083°) et Cu_2S (1130°), très peu différents, donnent au métal et à ce sulfure une plasticité comparable. Celle-ci explique l'aspect compact de la couche de sulfure et son adhérence au métal : la consommation de cuivre par la réaction est aussitôt compensée par l'écoulement plastique du sulfure jusqu'à ce qu'il vienne au contact du métal sans que ne se produise de décollement. Le renflement périphérique témoigne

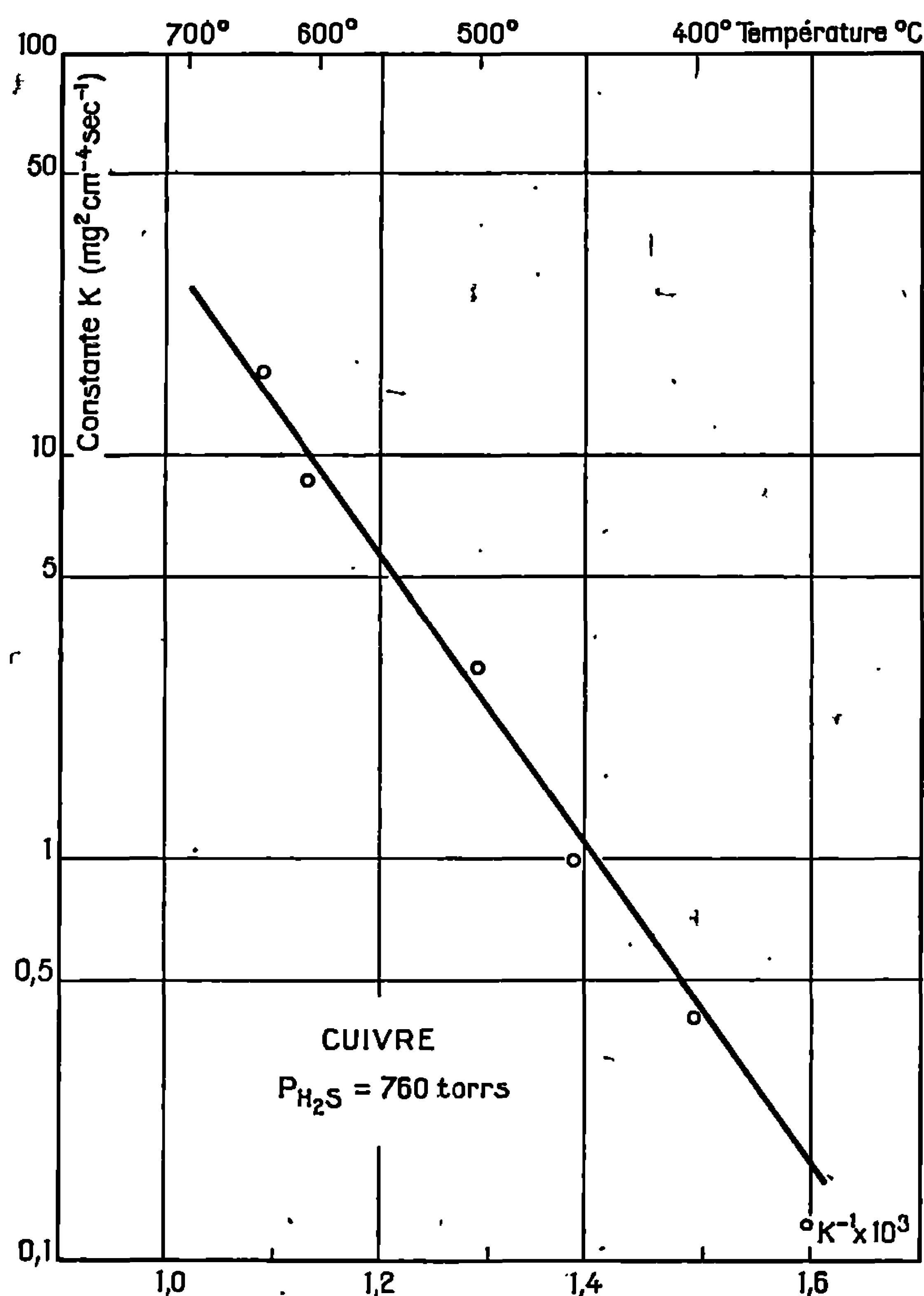


Fig. 2.

de cette bonne plasticité. L'effilement des angles du métal peut provenir des contraintes mécaniques nées de la formation du sulfure, contraintes qui, également compensées sur les grandes faces, se conjuguent aux angles et dont la direction est celle de la bissectrice des angles du métal.

b. L'existence d'une cavité au centre des échantillons entièrement sulfurés montre, qu'au cours de la réaction, le cuivre migre vers l'extérieur pour entrer en contact avec l'agent sulfurant. Nous retrouvons là une constante des processus de sulfuration rencontrés pour les autres métaux que nous avons étudiés [(1), (2)]. De plus, ceci est en accord avec les résultats

obtenus, par d'autres voies, par Tuband ([6]) et par Fischbeck ([7]). Cette migration du cuivre est provoquée par un gradient de concentration en ion cuivre qui s'établit, au cours du déroulement de la réaction, entre l'interface métal-sulfure et l'interface sulfure-hydrogène sulfuré.

Mais à la différence des résultats obtenus pour le nickel et le vanadium, la cinétique de la réaction suit, pour le cuivre, une loi linéaire. De plus, la valeur de l'énergie d'activation est relativement faible. Ces deux faits incitent à penser que le processus déterminant la vitesse ne peut être une diffusion ionique, ici la diffusion des ions cuivre. En effet, l'augmentation d'épaisseur de la couche au cours de la formation du sulfure ne ralentit pas la réaction comme dans le cas d'une loi parabolique.

Par ailleurs, la diffusion moléculaire de l'agent sulfurant avec réaction à l'interface interne, s'accommoderaitd' une loi linéaire, mais l'aspect compact de la couche et la valeur du coefficient d'expansion, supérieur à l'unité ($\Delta = 1,96$) même si ce n'est pas toujours une condition suffisante, indique une couche protectrice donc s'opposant à un processus par diffusion moléculaire.

Dans ces conditions, nous pensons que la diffusion des ions cuivre dans le réseau de sulfure est suffisamment rapide pour ne pas être le facteur qui détermine la vitesse de la réaction. Celle-ci peut être imposée par la réaction à l'interface extérieure sulfure-hydrogène sulfuré, réaction qu'il ne nous est pas possible de préciser encore.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

([1]) J. P. Crousier et M. Laffitte, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 162.

([2]) J. P. Crousier et M. Laffitte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6903.

([3]) Hansen dans *Constitution of Binary Alloys*, 2e édition, Me Graw-Hill, New-York, 1958, p. 621.

([4]) K. Dravnieks, R. S. Neymark et C. H. Samans, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 183.

([5]) J. W. Evans et Fearnehough, *J. Appl. Chem.*, 9, 1959, p. 307.

([6]) C. Tubandt, M. Reinhold et A. Neumann, *Z. Electrochem.*, 39, 1933, p. 227.

([7]) K. Fischbeck, *Z. Electrochem.*, 37, 1931, p. 593.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie générale, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le polymorphisme de* $FeAsO_4$. Note (*) de MM. **Ferdinand d'Yvoire** et **Michel Ronis**, présentée par M. Georges Chaudron.

La thermolyse de la scorodite artificielle, $Fe_{1-x}H_{3x}AsO_4.2H_2O$ ($0 \leq x \leq 0,07$) donne lieu à la formation de plusieurs variétés cristallines de $FeAsO_4$: I, II et III. I est la variété déjà connue, stable à haute température. II est isotype de $ZnSO_4$: orthorhombique, $a = 4,85$, $b = 9,00$, $c = 6,47$ Å, groupe spatial probable $Pbnm$. III est isotype du quartz : $a = 5,15$, $c = 11,47$ Å; sa formation est favorisée par une valeur élevée de x dans la scorodite initiale.

Nous avons montré précédemment ([1]) que la thermolyse d'échantillons de scorodite artificielle de formule générale $Fe_{1-x}H_{3x}AsO_4.2H_2O$ ($0 \leq x \leq 0,07$) conduit entre 450 et 650°C à des produits de composition $Fe_{1-x}AsO_{4-1,5x}$ et, entre 810 et 900°C, à $FeAsO_4$.

L'analyse thermique différentielle et l'analyse radiocristallographique (méthode des poudres) appliquées à ces produits permettent de mettre en évidence l'existence de plusieurs phases solides. Quatre d'entre elles, que nous désignerons par I, I', II et III, apparaissent plus fréquemment et ont été caractérisées comme des variétés polymorphiques de $FeAsO_4$.

La phase I est la forme de $FeAsO_4$ déjà signalée [([2]), ([3])]. On l'obtient à 800-900°C quel que soit l'échantillon de scorodite initiale. Les premières distances réticulaires, mesurées avec précision à l'aide d'un étalon interne, sont données plus loin (*cf.* tableau).

Les phases I', II et III sont présentes à des températures plus basses : 200 à 800°C, et en proportions qui dépendent essentiellement de la température et de la valeur du coefficient x de la scorodite : la figure ci-dessous indique les intervalles de température dans lesquels on les rencontre lorsqu'on chauffe des échantillons de scorodite pour lesquels $x = 0$ et $x = 0,06$.

La phase I', ainsi désignée en raison des ressemblances que présente son diagramme de diffraction (*cf.* tableau) avec celui de $FeAsO_4$-I, apparaît aux environs de 200°C au cours de la déshydratation de la scorodite. Le diagramme du produit obtenu vers 250°C est constitué de raies très larges et peu intenses. A 450°C, les raies sont plus nettes. Entre 600 et 800°C, I' se transforme irréversiblement en I sans qu'on décèle d'effet thermique sur les courbes d'analyse thermique différentielle.

La phase II ne se forme qu'à partir des échantillons de scorodite pour lesquels x est faible ou nul. Elle est toujours accompagnée de I'. Au cours du chauffage de 250 à 650°C, on observe un affinement de ses raies de

I.

d (Å).	i.
4,040	f
4,005	tF
3,661	tf
3,648	f
$3,336_2$	ttF
$3,325_3$	F
$3,105_8$	tF
$3,097_7$	mF
$3,038_9$	tF
$2,713_6$	m
$2,707_2$	f
$2,528_2$	mf
$2,497_5$	ttf
$2,439_0$	ttf
$2,427_5$	m
$2,388_5$	ttf
$2,355_6$	ttf
$2,337_5$	tf
$2,305_8$	tf
$2,217_5$	m
$2,170_1$	mf
$2,166_5$	m
$2,124_7$	tf
$2,100_1$	f
$2,088_8$	mf
$2,020_4$	ttf
$2,002_5$	tf
$1,990_9$	mf
$1,947_5$	mf
$1,933_4$	f
$1,929_6$	tf
$1,897_9$	f

I'.

d (Å).	i.
4,04	tF
3,60	tf
3,36	ttF
3,05	m
$2,85_4$	tf
$2,72_5$	m
$2,53_0$	f
$2,45_4$	mf
$2,32_3$	ttf
$2,23_4$	f
$2,16_1$	f
$2,08_0$	tf
$2,00_9$	ttf
$1,78_7$	f
$1,57_8$	tf
$1,55_0$	f
$1,42_1$	ttf
$1,36_7$	ttf

II.

d (Å).	h k l	i.
4,28	1 1 0	tf
3,70	0 2 1	F
3,56	1 1 1	ttF
3,24	0 0 2	ttf
$2,63_1$	0 2 2	mF
$2,58_2$	1 1 2	f
$2,54_7$	1 3 0	tF
$2,42_1$	2 0 0	f
$2,34_1$	2 1 0	f
$2,30_8$	1 2 2	tf
$2,12_7$	0 4 1	tf
$1,92_3$	1 1 3	mf
$1,84_6$	0 4 2	tf
$1,78_1$	2 2 2	mf
$1,61_7$	0 0 4	mf
$1,59_7$	{ 3 1 0 ; 2 4 1 }	f
$1,49_7$	1 5 2	m

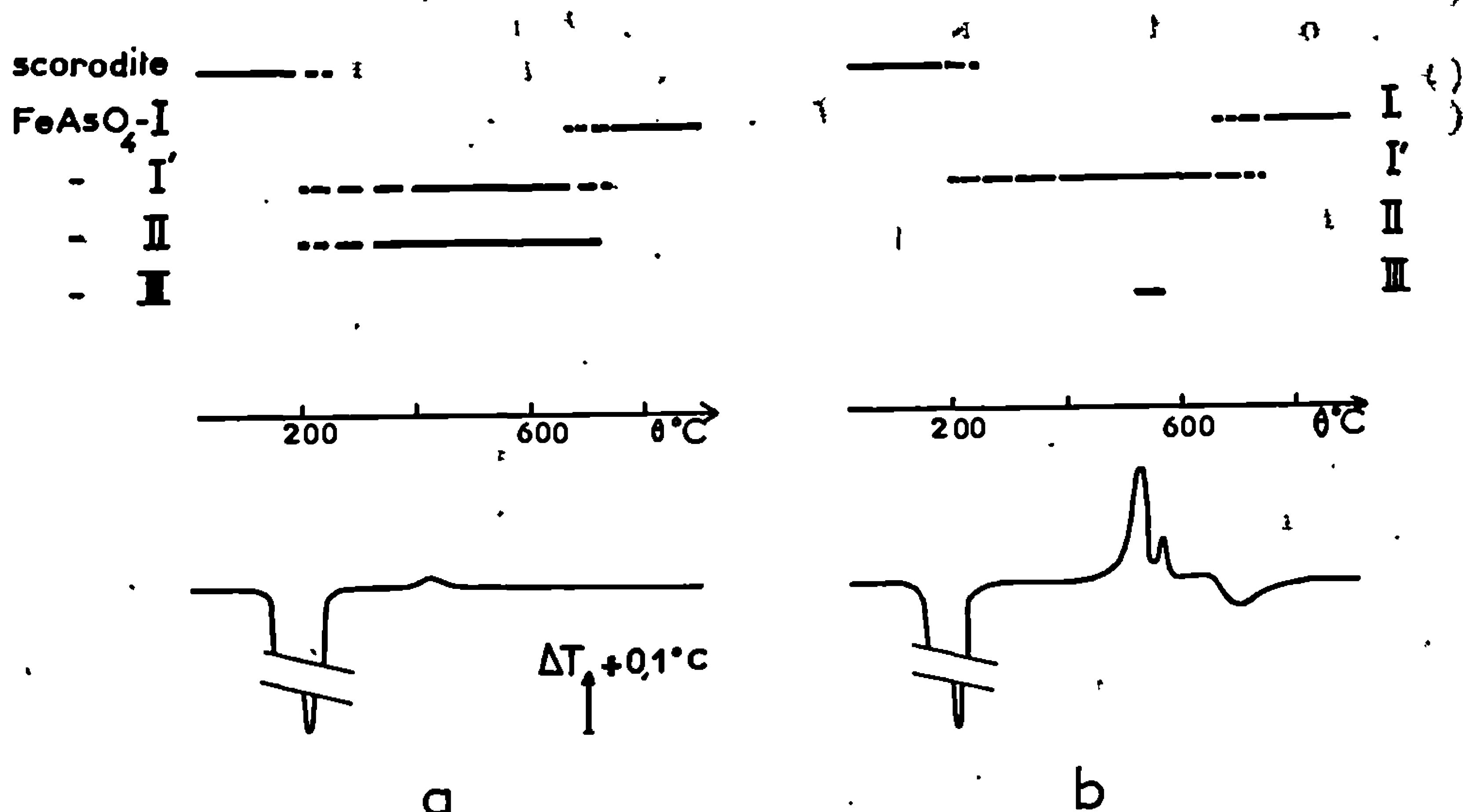
III.

d (Å).	h k l.	i.
4,46	1 0.0	m
3,52	1 0.2	ttF
$2,41_8$	1 0.4	tF
$1,91_5$	{ 1 1.4 ; 0 0.6 }	F
$1,61_6$	2 1.2	m
$1,45_2$	2 1.4	F

diffraction caractéristiques. Ce phénomène est peut-être à rapprocher du faible effet exothermique qui apparaît aux alentours de 520°C (*fig. a*). L'interprétation du diagramme de poudre a été facilitée par la ressemblance qu'il manifeste avec les diagrammes de plusieurs sulfates et sélénates orthorhombiques de métaux divalents (Mg, Co, Zn, ...) notamment avec celui de la variété basse pression de $CoSeO_4$ (4). Ainsi avons-nous attribué à $FeAsO_4$-II une maille orthorhombique de paramètres : $a = 4,851 \pm 0,010$, $b = 8,998 \pm 0,020$, $c = 6,475 \pm 0,010$ Å. Toutes les raies observées sont compatibles avec le groupe spatial D_{2h}^{16}-P *bnm* dans lequel cristallisent les sulfates et sélénates isotypes. Il est intéressant de noter que les paramètres de $FeAsO_4$-II satisfont aux relations que Pannetier et Courtine (5) ont observées, pour ce type de structure ABO_4, entre les rayons ioniques des éléments A et B et les dimensions de la maille.

$FeAsO_4$-II se transforme irréversiblement en $FeAsO_4$-I entre 710 et 730°C, sans que le phénomène soit accompagné d'un effet thermique décelable.

La phase III apparaît au cours du chauffage des échantillons de scorodite non stœchiométrique ($x > 0$), et en proportion d'autant plus grande que x est élevé. Sa formation et sa disparition sont marquées par deux pics exothermiques respectivement à 530 et 570°C. Le diagramme X



Courbes de A. T. D. de deux préparations de scorodite $Fe_{1-x}H_{3x}AsO_4.2H_2O$ et phases cristallines décelées par diffraction des rayons X.

Vitesse de chauffe ~ 500°C/h.
(*a*) $x = 0$; (*b*) $x = 0{,}06$.

présente d'étroites analogies avec les formes $FePO_4$ et $AlAsO_4$ quartz; les distances réticulaires permettent de calculer les paramètres d'une maille hexagonale :

$$a = 5{,}154 \pm 0{,}010, \quad c = 11{,}47 \pm 0{,}02 \text{ Å}.$$

Ces valeurs sont très voisines de celles qu'on pouvait prévoir à partir des paramètres des variétés quartz de $FePO_4$, $AlPO_4$, $AlAsO_4$, $GaPO_4$ et $GaAsO_4$.

L'ensemble de ces résultats suggère les remarques suivantes au sujet de la coordinence du fer et de l'arsenic dans les différentes variétés de $FeAsO_4$:

L'isotypie de $FeAsO_4$-II avec des sulfates de structure connue et celle de $FeAsO_4$-III avec le quartz permettent de considérer que l'arsenic est tétracoordiné vis-à-vis de l'oxygène dans ces deux variétés cristallines, alors que le fer est hexacoordiné dans la variété II et tétracoordiné dans la variété III.

L'absence d'effet thermique décelable lors de la transformation II → I et la présence d'un effet thermique très net au cours de la transformation III → I pourraient indiquer que dans $FeAsO_4$-I le fer et l'arsenic aient les mêmes coordinences que dans $FeAsO_4$-II, soit 6 et 4.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) F. d'Yvoire et M. Ronis, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 827.
(2) E. C. Shafer, M. W. Shafer et R. Roy, *Z. Krist.*, 107, 1956, p. 263-275.
(3) J. Korinth et P. Royen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 340, 1965, p. 146-157.
(4) H. C. Snyman et C. W. F. T. Pistorius, *Z. Krist.*, 120, 1964, p. 317-322.
(5) G. Pannetier et P. Courtine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2933-2938.

(*Laboratoire de Chimie des gaz,*
Bâtiment 414, *Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution thermique du système graphite-potassium.* Note (*) de MM. **Bernard Carton** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude isobare du système graphite-potassium entre 300 et 900°C confirme l'existence des composés d'insertion antérieurement connus et met en évidence une phase nouvelle, intermédiaire entre KC_8 et KC_{24}. Les divers composés présentent des écarts notables à la stœchiométrie.

Malgré plusieurs études [(1), (2), (3)], l'évolution thermique du système graphite-potassium restait mal connue.

Nous avons pu l'étudier dans un large domaine de température, à l'aide d'un appareil associant une électrobalance enregistreuse à un réacteur métallique [(4), (5)]. Ce dernier, construit en acier réfractaire contient l'échantillon de graphite maintenu à la température voulue sous une pression connue de vapeur de potassium pur provenant du bouilleur.

L'appareil se prête bien à la détermination des courbes isobares de sorption-désorption : le bouilleur étant maintenu à une température constante T_M, on fait varier la température T_G du graphite. On emploie du graphite de Ceylan purifié dans le chlore à 3 000°C et dégazé *in situ* à 1000°C pendant quelques heures. Le potassium est préparé au laboratoire par la méthode de Hackspill et introduit dans l'appareil par distillation.

Trois courbes isobares caractéristiques sont représentées sur la figure. Elles confirment l'existence des principaux composés de stade 1, 2, 3 et 4 antérieurement décrits, auxquels on a attribué, à la suite d'analyses chimiques et d'études radiocristallographiques [(6), (7)] les formules idéales KC_8, KC_{24}, KC_{36} et KC_{48}.

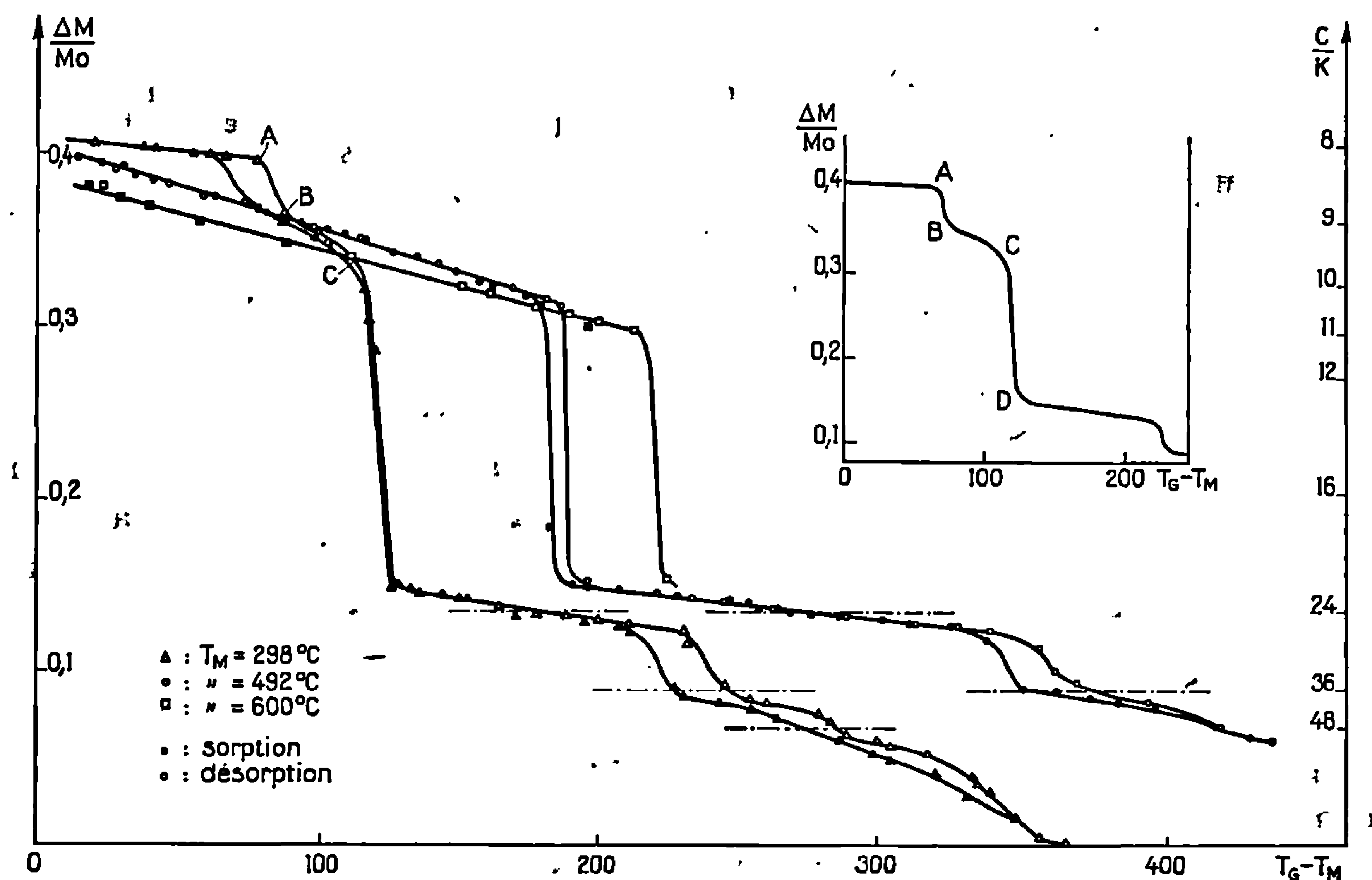
Les changements de stade se font avec une hystérèse notable. Le composé KC_4 signalé par certains auteurs (8) n'apparaît pas.

L'isobare $T_M = 298°C$ ($P_M \# 0{,}4$ torr) met en évidence une phase intermédiaire (partie BC) entre KC_8 et KC_{24} que l'on peut rapprocher de la « phase KC_{10} » signalée par Aronson (9) mais dont la composition s'accorde mal avec cette formule.

Au fur et à mesure que la pression de métal alcalin augmente, cette phase tend à se substituer à la phase KC_8 (déplacement de la transition AB vers les faibles valeurs de $T_G - T_M$, diminution de son amplitude). Au-dessus

de $T_M = 375°C$, cette phase non stœchiométrique (segment BC) subsiste seule : le long d'une isobare il y a alors une diminution linéaire de la teneur en potassium avec T_G jusqu'à la transition brusque du premier au deuxième stade.

Plus la pression est élevée, plus les limites de composition de cette phase (segment BC) tendent à s'abaisser : la limite supérieure de C/K s'éloigne de 8, la limite inférieure se rapproche de 12.



Courbes isobares du système graphite-potassium.

Les stades supérieurs, déjà moins ordonnés que le premier stade à la température ambiante [10], présentent également des écarts à la stœchiométrie.

Il est possible que la transition AB corresponde au passage du métal inséré d'un état condensé à celui de gaz bidimensionnel plus dilatable.

Quoi qu'il en soit, les écarts à la stœchiométrie remettent en question les calculs thermodynamiques effectués antérieurement sur le système graphite-potassium.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) K. Fredenhagen et G. Cadenbach, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1926, p. 158-249; K. Fredenhagen et H. Suck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1929, p. 178-353.

(2) A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.

(3) Martinet, Rapport D. E. S., Nancy, 1963.

([4]) A. Métrot et A. Hérold, 18e Réunion annuelle de la Société de Chimie physique, Paris, 1968 (article à paraître).
([5]) B. Carton, Rapport D. E. A., Nancy, juillet 1968.
([6]) Schleede et Wellmann, *Z. Phys. Chem.*, 1932, B, 18, nº 1.
([7]) W. Rüdorff et E. Schulze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 277, 1954, nos 3-4, p. 156-171.
([8]) K, Fredenhagen et G. Cadenbach, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1926, p. 158-249. *Voir* aussi *Les Carbones*, I, Masson, Paris, 1965, p. 510.
([9]) Aronson et Salzano, *J. Chem. Phys.*, 45, nº 12, p. 4551-4555.
([10]) Nixon et Parry, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1, nº 3, 1968, p. 291-298.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée, E.N.S.I.C.,*
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire* H_2O-$CoCl_2$. *Étude à basse température.* Note (*) de MM. **Roger Cohen-Adad**, **Jean Saïd**, Mlle **Marie-Thérèse Saugier** et M. **Albert Sebaoun**, présentée par M. Georges Champetier.

Les équilibres liquide ⇌ solide du système binaire H_2O-$CoCl_2$ sont étudiés jusqu'à la température d'ébullition de la solution saturée sous la pression atmosphérique. Les espèces chimiques qui se manifestent sont la glace, l'ennéahydrate, l'hexahydrate et le dihydrate.

L'ennéahydrate, signalé pour la première fois, n'apparaît qu'à basse température et à l'état métastable.

Le système binaire H_2O-$CoCl_2$ a été étudié pour la première fois par Étard [1] en 1891. Cet auteur trace la courbe de solubilité du chlorure de cobalt dans l'eau entre — 22 et 112°C. Depuis de très nombreuses études ont été entreprises dans ce domaine de température et plusieurs hydrates décrits. L'hexahydrate, le tétrahydrate signalé par Bersch [2], De Koninck [3], Neuhaus [4] et Benrath [5]; le trihydrate cité par Katzin et Ferraro [6]; le dihydrate, le monohydrate et le sel anhydre.

D'après Benrath, le tétrahydrate se manifesterait dans le binaire entre 49 et 57,8°C; pour Katzin et Ferraro, le trihydrate apparaîtrait dans le système ternaire eau-chlorure de cobalt-acétone à 25°C. L'existence de ces deux derniers hydrates est très controversée. Basset et Croucher [7] ne les retrouvent pas dans l'étude des ternaires $CoCl_2$-H_2O-HCl ou $CoCl_2$-H_2O-$ZnCl_2$. Ils n'apparaissent pas non plus dans l'étude de I. H. Derby et V. Ingve [8] sur les tensions de dissociations de certains chlorures hydratés et les pressions de vapeur de leurs solutions saturées. L'étude systématique du binaire a été entreprise afin de vérifier l'existence de ces hydrates.

Deux techniques sont essentiellement mises en œuvre : mesures de solubilité isotherme et analyse thermique directe ou différentielle. Les appareillages utilisés pour l'analyse thermique et les mesures de solubilité sous la pression atmosphérique ont été déjà décrits [[9], [10]].

Le produit utilisé est le chlorure de cobalt hexahydraté « Prolabo », qualité « R. P. ». L'eau est purifiée sur colonne échangeuse d'ions. Les échantillons les plus concentrés en chlorure sont obtenus par mélange de $CoCl_2$-2 H_2O et de $CoCl_2$ anhydre eux-mêmes préparés par déshydratation de l'hexahydrate [11]. Le diagramme des équilibres liquide ⇌ solide est représenté sur la figure ainsi que la courbe d'ébullition de la solution de chlorure de cobalt sous la pression atmosphérique.

Le système présente une eutexie glace-chlorure de cobalt hexahydraté. Le mélange eutectique, titre 26,0 g % de sel anhydre, sa température de fusion est — 27,3°C. A température plus basse, une série d'équilibres métastables apparaissent; les mélanges dont la composition est inférieure

à 45 %, forment un verre dans l'air liquide, ils ne recristallisent qu'après un traitement thermique dans un bain réfrigérant d'alcool et de neige carbonique. On observe au bout d'une dizaine d'heures l'apparition de cristaux beige rosé. A l'analyse thermique à l'échauffement, la fusion de ces cristaux se traduit par un palier de température à — 47,8°C. Le tracé

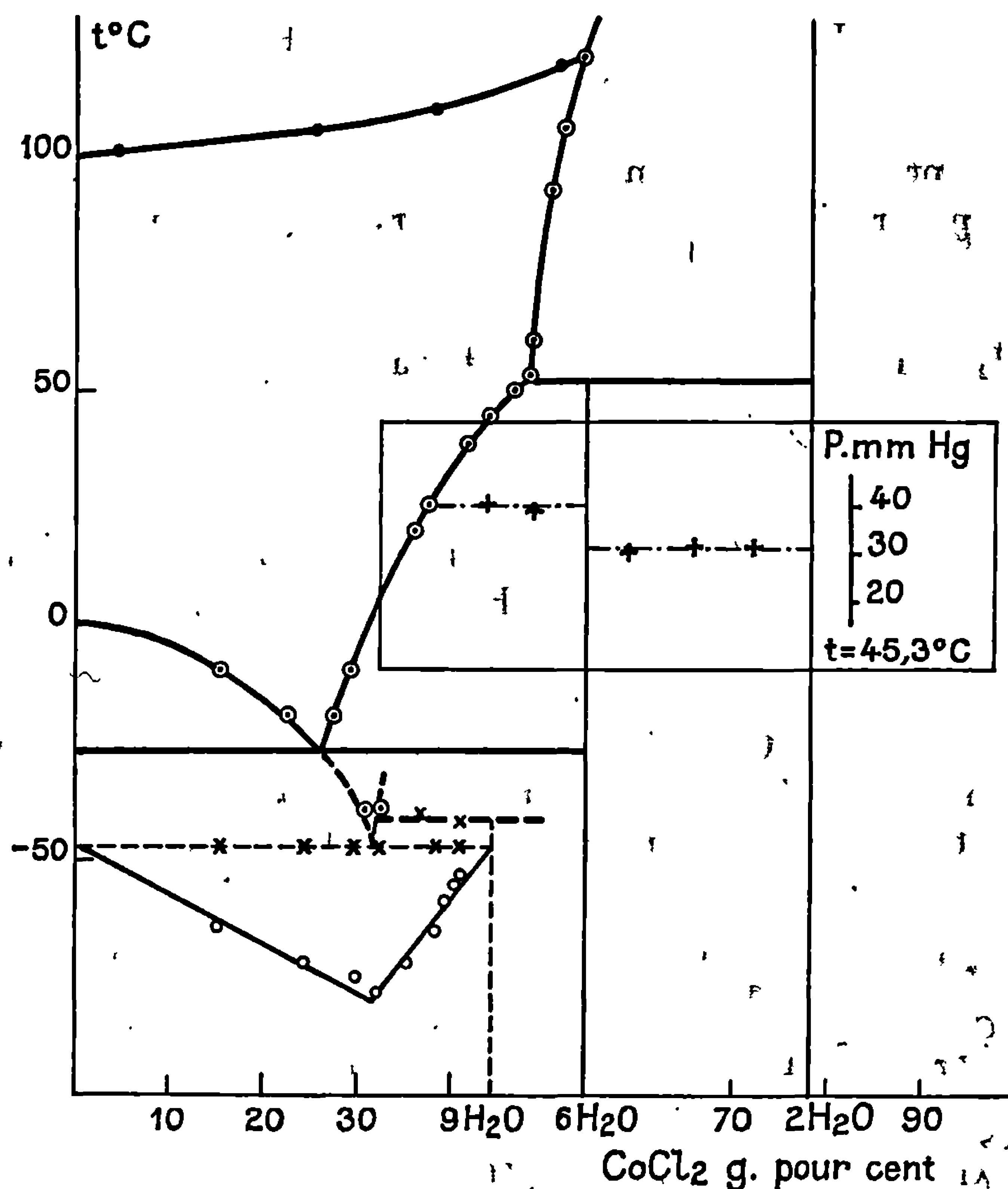


Diagramme $CoCl_2$-H_2O.

du diagramme de Tammann montre que ce phénomène thermique correspond à la fusion d'un eutectique métastable faisant intervenir la glace et un nouvel hydrate à 9 H_2O. Un autre phénomène thermique métastable a été mis en évidence à — 42°C; il correspond à une péritexie de $CoCl_2.9\,H_2O$. Cependant les cristaux qui apparaissent au cours de la transformation péritectique n'ont pas été identifiés avec certitude.

Il ne nous a pas été possible de tracer avec précision les branches de liquidus métastables par mesures de solubilité car les mélanges recristallisent trop rapidement pour effectuer un prélèvement.

Deux points ont cependant pu être obtenus à — 40°C, pour lesquels les solutions titrent 30,3 et 31,6 g % de sel anhydre.

A température plus élevée, on observe la transformation péritectique de l'hexahydrate



$$CoCl_2, 6\,H_2O \rightarrow CoCl_2, 2\,H_2O + \text{liq.}$$

Le liquide péritectique titre 47,9 g %.

Le palier de température correspondant à ce phénomène apparaît à l'analyse thermique à 51,25°C ([12]).

Nous n'avons pas pu mettre en évidence les hydrates à 4 H_2O ou à 3 H_2O cités précédemment, malgré une recherche systématique :

— Aucun palier d'invariance faisant intervenir l'un ou l'autre de ces hydrates n'apparaît à l'analyse thermique. Par mesures de solubilité, les cristaux en équilibre avec la solution saturée correspondent soit, au 6 H_2O, soit au 2 H_2O. La tension de vapeur de la solution saturée de $CoCl_2$, 6 H_2O à 45,3°C est 39,74 mm de mercure. Dans le domaine des concentrations comprises entre l'hexahydrate et le dihydrate, la tension de vapeur des solides en équilibre est 31,26 mm de mercure à cette température. Les tensions de vapeur relatives aux équilibres faisant intervenir un tétra ou un trihydrate n'apparaissent pas. Enfin, lorsqu'on suit à la thermobalance la décomposition thermique de l'hexahydrate ([11]), la courbe de variation de masse en fonction du temps présente une succession de paliers correspondants au 6 H_2O, au 2 H_2O, au 1 H_2O et au chlorure anhydre.

Le diagramme des équilibres liquide ⇔ solide sous la pression atmosphérique est tracé jusqu'à la température d'ébullition de la solution saturée. Celle-ci bout à 120,20°C et titre 53,7 g % de sel anhydre.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) Étard, *Comptes rendus*, 113, 1891, p. 699.
(2) Bersch, *Ber. Wien. Akad.*, 56, n° 11, 1867, p. 724.
(3) de Koninck, *Bull. Acad. roy. Belg.*, 6, 1904, p. 803 et 1170.
(4) Neuhaus, *Chemie der Erde*, 5, 1930, p. 554.
(5) A. Benrath, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 220, 1934, p. 142.
(6) L. I. Katzin et J. R. Ferraro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2752.
(7) Basset et Croucher, *J. Chem. Soc.*, 135, 1930, p. 1796.
(8) I. H. Derby et V. Yngve; *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 1439.
(9) A. P. Rollet, R. Cohen-Adad et coll., *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 451.
(10) A. Tranquard, *Rev. Chim. min.*, 2, 1965, p. 435.
(11) R. Cohen-Adad et J. Said, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1967, p. 454.
(12) R. Cohen-Adad, A. Tranquard et A. Marchand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1968, p. 65.

(*Laboratoire de Physicochimie minérale,*
associé au C. N. R. S., n° 116,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques caractères chimiques du chlorosulfate de sodium.* Note de MM. **Émile Puskaric** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

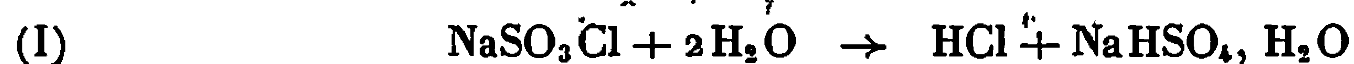
Les auteurs étudient les réactions de $NaSO_3Cl$ avec H_2O, NO_2, HNO_3, $NaHSO_4$, Na_2SO_4, $NaHS_2O_7$, $NaNO_2$ et SO_3 mettant en évidence le caractère accepteur de O^{2-} de SO_3Cl^-, et, en présence d'un accepteur plus fort que lui, son caractère donneur.

Bien que le chlorosulfate de sodium ait été identifié depuis plus de 100 ans [1] il est encore très peu connu de nos jours, malgré de nombreux brevets dont [2] et un certain nombre de publications [[3] à [10], [15]] dont la dernière en date [11] est parue après l'achèvement du présent travail.

Ce dernier, dans le contexte d'une étude plus large, vise essentiellement à étudier un certain nombre de caractères chimiques du chlorosulfate de sodium en vue de l'intégrer dans une systématique. Certains des résultats brièvement signalés ci-dessous et que nous nous proposons de publier plus tard *in extenso*, ont servi à en jeter les bases [12].

La préparation du chlorosulfate de sodium se fait par la méthode classique : action de HSO_3Cl sur NaCl, améliorée. Le produit est pur aux erreurs d'analyse près (S^{6+}, Cl^-, H^+) et le spectre X parfaitement reproductible.

1. Hydrolyse. — Réalisée dans un courant de gaz vecteur passant à faible débit dans un saturateur dont la pression d'équilibre est 7 mm à température ambiante, elle s'accompagne d'une diminution, puis d'une augmentation de poids avec départ quantitatif de HCl. Le produit final est $NaHSO_4, H_2O$ pur :



$$\text{(I)} \qquad NaSO_3Cl + 2H_2O \rightarrow HCl + NaHSO_4, H_2O$$

avec, comme étape transitoire, l'hydrogénosulfate anhydre. Sous une pression partielle de 1 mm la réaction est très lente.

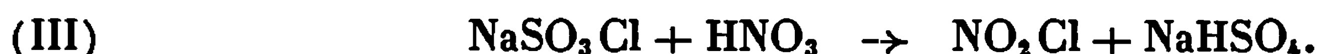
2. Action du dioxyde d'azote. — L'absorption du dioxyde gazeux, facile dès la température ambiante est exothermique. La transformation en disulfate de sodium avec départ de NOCl et NO_2Cl caractérisés par infrarouge est quantitative après plusieurs heures, si l'on chauffe progressivement à 70°. Globalement on a



$$\text{(II)} \qquad 2NaSO_3Cl + N_2O_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 + NOCl + NO_2Cl.$$

Une étape intermédiaire, objet d'une étude actuelle, peut être envisagée.

3. Action de HNO_3. — Par analogie avec la préparation classique de NO_2Cl on peut imaginer :



$$\text{(III)} \qquad NaSO_3Cl + HNO_3 \rightarrow NO_2Cl + NaHSO_4.$$

En fait, $NaSO_3Cl$ se dissout dans HNO_3 100 %, à température ambiante avec dégagement de $NO_2Cl.NaHSO_4$ pur — caractérisé par A. T. G., cliché X et dosage — précipite dès que la saturation est atteinte.

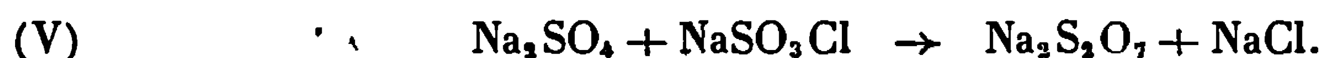
4. Action de $NaHSO_4$. — Cette réaction, compte tenu des observations faites avec HSO_3Cl ([13]) et $NOSO_3Cl$ ([14]) devait conduire au résultat simple suivant :



(IV) $$NaSO_3Cl + NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 + HCl.$$

Le mélange des deux solides réagit en effet dès 40°. La réaction se termine en régime dynamique à 200° avec perte de HCl seul et le résidu est du disulfate pur.

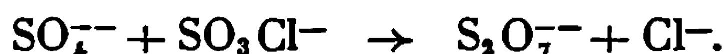
5. Action de Na_2SO_4. — Si la condensation (IV) se conçoit facilement en raison de l'élimination d'un gaz, elle ne nous paraissait pas, *a priori*, transposable à Na_2SO_4 selon



(V) $$Na_2SO_4 + NaSO_3Cl \rightarrow Na_2S_2O_7 + NaCl.$$

On voit que (V) n'est pas directement décelable ni par A. T. G., ni par dosage. Cependant en chauffant le mélange stœchiométrique du membre de gauche, on obtient un thermogramme pratiquement superposable à celui du membre de droite.

Par ailleurs, après réaction isotherme pendant plusieurs heures vers 220°, le cliché X du résidu comporte les raies de NaCl et de $Na_2S_2O_7$ ceci pour une variation de masse nulle. Ce résultat assez remarquable confirme la généralité de la réaction de condensation :



$$SO_4^{--} + SO_3Cl^- \rightarrow S_2O_7^{--} + Cl^-.$$

6. Action de $NaHS_2O_7$. — Le schéma (IV) est transposable suivant :



(VI) $$NaSO_3Cl + NaHS_2O_7 \rightarrow HCl + Na_2S_3O_{10}$$

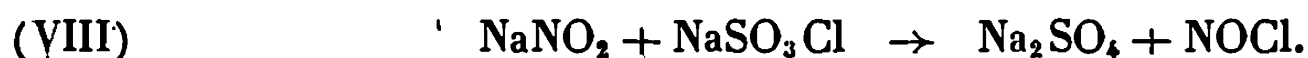
accompagné de



(VII) $$Na_2S_3O_{10} \rightarrow Na_2S_2O_7 + SO_3.$$

Le domaine de température dans lequel (VI) a une vitesse finie et le domaine de stabilité de $Na_2S_3O_{10}$ chevauchant, nous n'avons pas réussi à isoler les deux réactions. Cependant on caractérise nettement le départ de HCl par spectroscopie infrarouge et lorsque le degré d'avancement de la réaction globale (VI) + (VII) est de l'ordre de 80 % le résidu, exempt de chlore, se présente analytiquement comme un mélange de di- et de trisulfate.

7. Action des nitrites. — Cette réaction est nettement plus complexe que les précédentes. En envisageant NO_2^- comme donneur de O^{2-} on peut prévoir :



(VIII) $$NaNO_2 + NaSO_3Cl \rightarrow Na_2SO_4 + NOCl.$$

En fait, dans un premier temps jusque vers 200° on observe essentiellement un dégagement de NOCl.

Mais si l'on élève la température à 300° on obtient un condensat bleu constitué essentiellement de N_2O_3.

C'est que au-dessus de 200° intervient (V) et que $S_2O_7^{--}$ formé agit comme accepteur de O^{2-} vis-à-vis de NO_2^- de sorte que



(IX) $$Na_2S_2O_7 + 2NaNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + 2Na_2SO_4$$

qui devient très rapide à partir de 260-270°.

Dans la mesure où $Na_2S_2O_7$ n'est pas détruit par (IX) il réagit entre 350 et 550° avec NaCl suivant le schéma connu



(X) $$2Na_2S_2O_7 + 2NaCl \rightarrow 3Na_2SO_4 + SO_2 + Cl_2.$$

En augmentant la proportion de nitrite on favorise (IX) et la quantité de Cl^- du résidu augmente.

8. Action de SO_3. — Par action prolongée de SO_3 sur $NaSO_3Cl$ à 150° on obtient quantitativement $Na_2S_2O_7$. Le chlore est éliminé sous forme de SO_2Cl_2 ou $S_2O_5Cl_2$.

Le travail en cours permettra de déterminer s'il s'agit de chlorure de sulfuryle ou de disulfuryle et probablement de résoudre le problème de la décomposition thermique des chlorosulfates et chloropolysulfates. En effet, un travail analogue sur le chlorodisulfate de sodium est en voie d'achèvement.

L'ensemble des réactions évoquées ci-dessus peut s'expliquer à l'aide de



$$SO_3Cl^- + O^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^- \quad (A)$$



$$SO_3Cl^- + SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_7^{--} + Cl^- \quad (B)$$



$$SO_3Cl^- + Acc \rightarrow AccO^{2-} + SO_2Cl^+ \quad (C)$$

présenté sous forme plus générale dans ([12]), SO_3Cl^-, souvent accepteur de O^{2-}, peut aussi jouer le rôle de donneur vis-à-vis d'un accepteur fort.

(1) Rose, *Ann. Physik*, 28, 1833, p. 120; *Ann. Chem. Phys.*, (2), 63, 1836, p. 80-86.

(2) A. W. Hixson et R. Miller, U. S. n° 2.441.550, 11 mai 1948; E. J. Tauch et R. K. Iler, U. S. n° 2.218.729, 22 octobre 1940; R. K. Iler, U. S. n° 2.445.117, 13 juillet 1948; M. A. Laury, U. S. n° 2.415.358, 4 février 1947 et U. S. n° 2.254.014, 26 août 1941.

(3) Schultz-Sellack, *Ber.*, n° 4, 1871, p. 112.

(4) Muller, *Ber.*, 6, 1873, p. 227.

(5) W. Traube, *Ber.*, 46, 1913, p. 2517.

(6) A. W. Hixson et Tenney, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 1941, p. 1472-1484.

(7) G. P. Luchinskii, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 8, 1938, p. 1864-1869.

(8) D. J. Salley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 834-838.

(9) Weinreich, *Bull. Soc. chim. Fr.*, décembre 1963, p. 2820.

(10) H. A. Lehmann, C. Ringel et V. Költzch, *Z. Chem.*, 5, n° 8, 1965, p. 313.

(11) J. A. Ciruna et E. A. Robinson, *Can. J. Chem.*, 46, n° 10, 1968, p. 1715-1718.

(12) J. Heubel et M. Wartel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(13) M. Wartel, S. Noël et J. Heubel, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 181.

(14) R. de Jaeger, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1967.

(15) E. Steger, I. C. Ciurea et A. Fadini, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 350, nos 5-6, 1967, p. 225.

(*Laboratoire de Chimie Minérale I, Faculté des Sciences, B. P. n° 36, Lille, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire métaphosphate de sodium-métaphosphate de magnésium.* Note (*) de Mlle **Blandine Thonnerieux**, MM. **Jean-Claude Grenier**, **André Durif** et Mme **Claude Martin**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du système $NaPO_3$-$Mg(PO_3)_2$ montre l'existence de trois composés définis $Na_4Mg(PO_3)_6$, $Na_2Mg(PO_3)_4$ et $NaMg(PO_3)_3$. Seul le composé $Na_2Mg(PO_3)_4$ a fait l'objet d'une étude cristallographique; sa maille orthorhombique ($a = 14{,}344$; $b = 14{,}258$; $c = 14{,}198$ Å) renferme 12 unités $Na_2Mg(PO_3)_4$.

Technique expérimentale. — Le diagramme d'équilibre a été établi par analyse thermique différentielle utilisée en montée de température (5°/mn). Les échantillons utilisés étaient des mélanges finement broyés

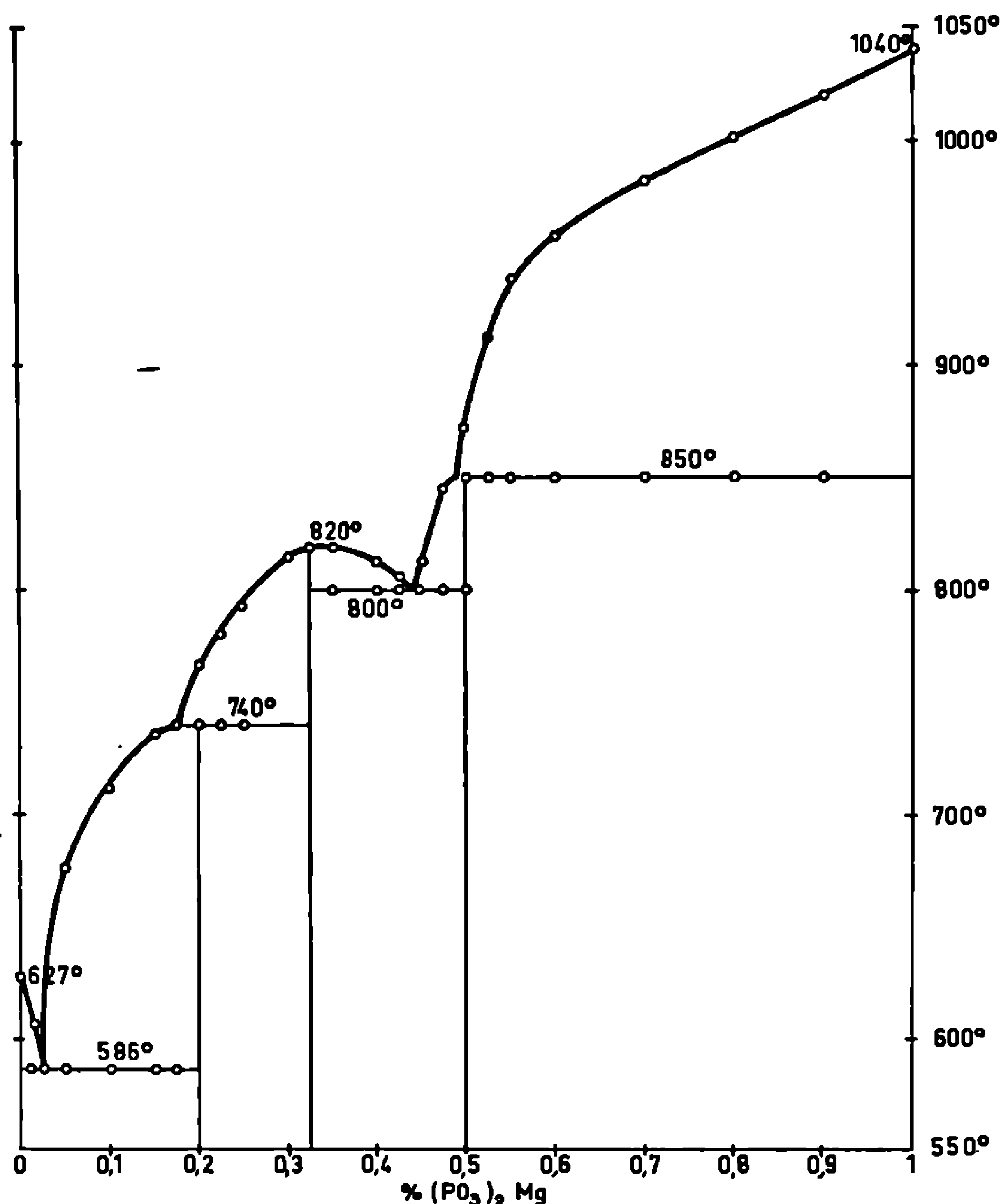
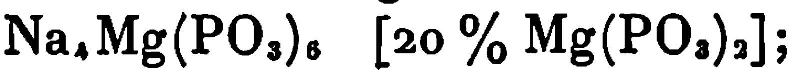
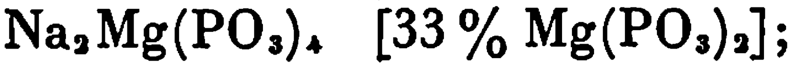


Diagramme binaire $(PO_3)_2Mg$-PO_3Na.

de tétramétaphosphate de magnésium et de polyphosphate de sodium, calcinés durant une centaine d'heures à des températures de l'ordre de 500°C pour les zones riches en sodium, de 700°C pour les zones riches en magnésium.

Résultats. — Le diagramme d'équilibre dont la représentation est donnée dans la figure met en évidence trois composés définis :


$Na_4Mg(PO_3)_6$ [20 % $Mg(PO_3)_2$];


$Na_2Mg(PO_3)_4$ [33 % $Mg(PO_3)_2$];


$NaMg(PO_3)_3$ [50 % $Mg(PO_3)_2$].

Les principales caractéristiques thermiques sont précisées sur la figure.

Étude cristallographique. — Seul le composé $Na_2Mg(PO_3)_4$ a fait l'objet d'une étude cristallographique.

L'allure des diagrammes de poudre est très voisine de celle d'un composé cubique caractérisé par un paramètre de maille : $a = 14{,}26$.

L'examen plus approfondi d'un diagramme effectué sur chambre de Guinier montre que la plupart des réflexions sont séparées en doublets ou triplets et s'indexent avec une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 14{,}344 \pm 0{,}003, \quad b = 14{,}258 \pm 0{,}003, \quad c = 14{,}198 \pm 0{,}003\ \text{Å}$$

renfermant douze unités $Na_2Mg(PO_3)_4$.

Tableau.

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $Na_2Mg(PO_3)_4$.

h, k, l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}	*h, k, l*	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}
2 1 0.......	6,40			0 0 4.......	3,549	3,548	69
2 0 1.......	6,40	6,39	21	3 2 2.......	3,465	3,467	13
1 2 0.......	6,38			2 3 2.......	3,459	3,456	12
0 2 1.......	6,37			2 2 3.......	3,455		
1 0 2.......	6,36	6,36	23	3 3 1.......	3,279		
0 1 2.......	6,35			3 1 3.......	3,274	3,275	5
2 2 0.......	5,05	5,05	25	1 3 3.......	3,266		
2 0 2.......	5,04	5,04	19	4 2 1.......	3,125	3,122	5
0 2 2.......	5,03			4 1 2.......	3,123		
2 2 1.......	4,76			2 4 1.......	3,114	3,116	6
2 1 2.......	4,75	4,76	18	1 4 2.......	3,109		
1 2 2.......	4,75			2 1 4.......	3,105	3,100	5
3 1 1.......	4,32	4,32	6	1 2 4.......	3,102		
1 3 1.......	4,30	4,29	6	4 2 2.......	2,920	2,918	7
1 1 3.......	4,29			2 4 2.......	2,911	2,910	5
3 2 0.......	3,97			2 2 4.......	2,905	2,902	10
3 0 2.......	3,97	3,97	3	4 3 0.......	2,862		
2 3 0.......	3,96			4 0 3.......	2,858	2,856	5
2 0 3.......	3,95			3 4 0.......	2,858		
0 3 2.......	3,95	3,95	6	3 0 4.......	2,850		
0 2 3.......	3,94			0 4 3.......	2,847	2,847	4
3 2 1.......	3,82			0 3 4.......	2,844		
3 1 2.......	3,82	3,82	100	4 3 1.......	2,806	2,801	3
2 3 1.......	3,81			4 1 3.......	2,802		
1 3 2.......	3,81			3 4 1.......	2,801		
2 1 3.......	3,80	3,80	95	3 1 4.......	2,795	2,789	2
1 2 3.......	3,80			1 4 3.......	2,793		
4 0 0.......	3,586	3,584	71	1 3 4.......	2,789		
0 4 0.......	3,564	3,560	80	5 1 1.......	2,759	2,754	2

Le volume moléculaire est de 242,0 $Å^3$.

L'étude d'un monocristal par la méthode de Weissenberg, selon les directions (0 0 1) et (1 1 0) confirme la symétrie trouvée.

Les extinctions observées :

h 0 0 n'existent qu'avec $h = 2n$;

0 k 0 » » $k = 2n$;

0 0 l » » $l = 2n$,

conduisent sans ambiguïté au groupe d'espace $P\,2_1 2_1 2_1$.

Le tableau donne le dépouillement d'un diagramme de poudre effectué sur chambre de Guinier à la longueur d'onde du cobalt. Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu mesurées à l'aide d'un diffractomètre « Philips Norelco » à la longueur d'onde du cuivre.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du métal,*
C.N.R.S., B. P. n° 319, *rue des Martyrs, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Pyrolyse sur alumine de β-tétrahydrofurylcarbinols.*

Note (*) de MM. **Yves Infarnet** et **Jean Huet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

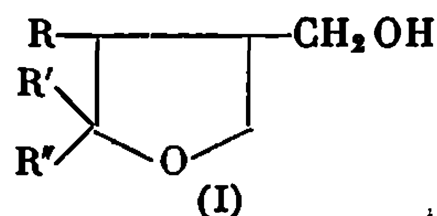
Le passage sur alumine à 310-330° d'hydroxyméthyl-4 tétrahydrofurannes, monométhylés en 2 ou 3, ou diméthylé en 2, conduit respectivement à la formation de composés furanniques et à un mélange d'hydrocarbures diéniques linéaires et cycliques. Avec l'hydroxyméthyl-3 tétrahydrofuranne, il se forme, dans les mêmes conditions, un mélange de méthyl-3 furanne, de méthyl-2 tétrahydrofuranne et de méthyl-3 tétrahydrofuranne.

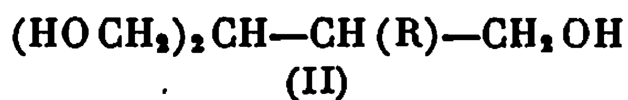
De nombreux travaux ont montré que la déshydratation sur alumine des alcools tétrahydrofurfuryliques conduit par agrandissement de cycle à la formation de dihydropyrannes (1).

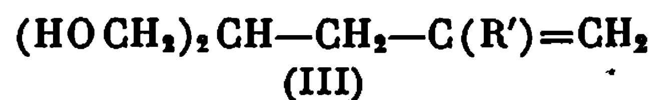
A notre connaissance, la pyrolyse de β-tétrahydrofurylcarbinols (I) n'a fait l'objet d'aucune étude.

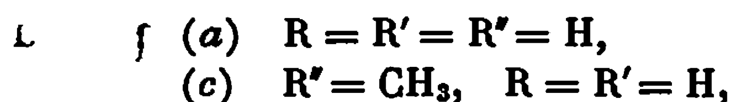
Les alcools (I *a*) et (I *b*) ont été préparés par cyclodéshydratation des triols (II) selon la méthode indiquée dans une Note précédente (2); les alcools (I *c*) et (I *d*) ont été obtenus par cyclisation en milieu acide des propanediols-1.3 substitués (III) (3).

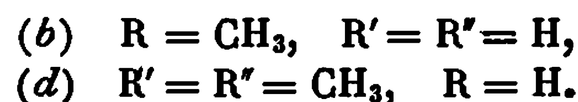
Les composés (I *b*) et (I *c*) sont des mélanges d'isomères *cis* et *trans* dont les proportions relatives sont 10 et 90 % pour (I *b*), 30 et 70 % pour (I *c*).





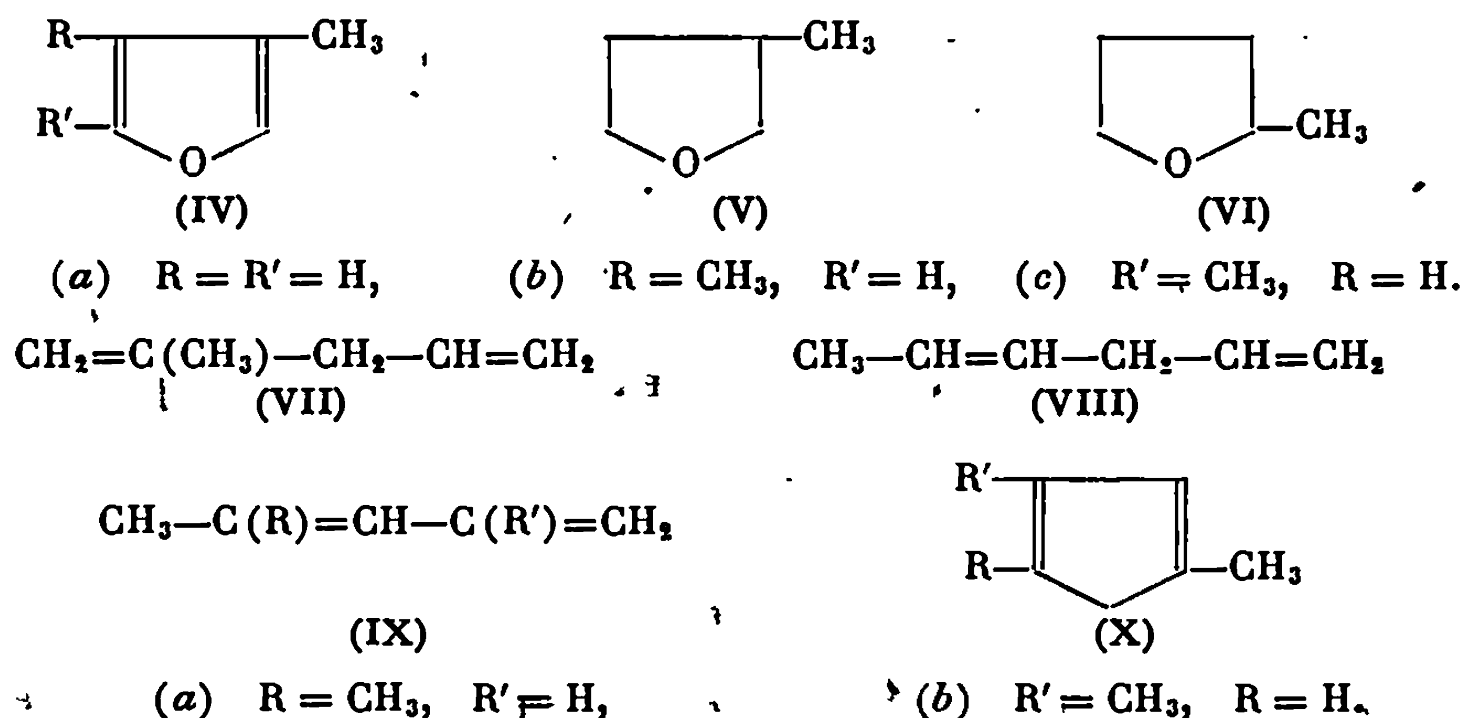




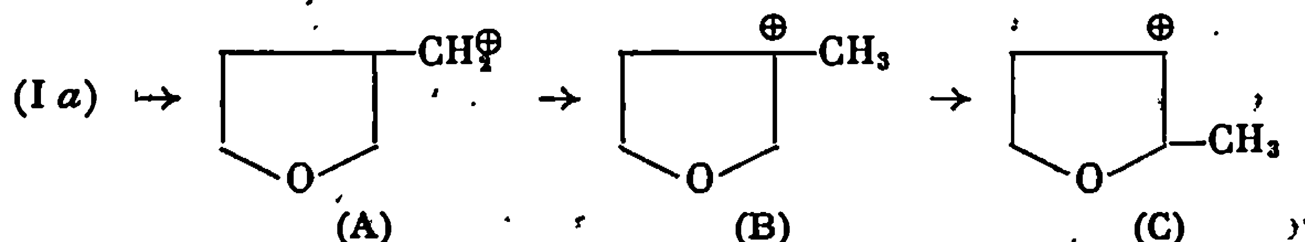


Tous les essais ont été réalisés dans un microfour à pyrolyse; les mélanges étudiés ont d'abord été séparés par distillation et recueillis dans un intervalle de température compris entre 60 et 110° sous la pression atmosphérique; les différents constituants ont été isolés ensuite par chromatographie préparative en phase vapeur.

Avec l'alcool (I *a*), la fraction recueillie entre 60 et 90° à pression ordinaire est constituée par un mélange de 60 % de méthyl-3 furanne (IV *a*), de 25 % de méthyl-3 tétrahydrofuranne (V) et de 15 % de méthyl-2 tétrahydrofuranne (VI).



La formation de ces composés peut être expliquée en admettant que l'ion carbonium (A) formé au cours de la déshydratation s'isomérise successivement en ions (B) et (C), ce dernier résultant d'un transfert d'ion hydrure, suivi d'une migration du groupement méthyle.



Le méthyl-3 furanne (IV *a*) présent dans le mélange étudié proviendrait de la déshydrogénation thermique du méthyl-3 dihydro-2.5 furanne formé à partir de l'ion carbonium (B) par perte d'un proton.

Belskii [4] a montré en effet que la pyrolyse d'alcoyl-2 dihydro-2.5 furannes sur quartz ou charbon activé, donne des alcoyl-2 furannes et nous avons vérifié la formation de furanne par pyrolyse sur alumine du dihydro-2.5 furanne. La présence des tétrahydrofurannes (V) et (VI) peut s'expliquer par une réaction de transfert d'ion hydrure entre le méthyl-3 dihydro-2.5 furanne et les ions (B) et (C).

Avec les alcools (I *b*) et (I *c*), les fractions recueillies respectivement dans les intervalles de température 88-110° et 62-110° contiennent presque exclusivement les furannes (IV *b*) et (IV *c*); par ailleurs, aucun produit tétrahydrofurannique n'a pu être mis en évidence dans ces fractions.

Avec l'alcool (I *d*) dont la disubstitution en 2 ne permet pas la formation de dérivé furannique, il y a ouverture du cycle et formation d'hydrocarbures diéniques linéaires (VII), (VIII) (mélange *cis*, *trans*) et (IX) et d'hydrocarbures diéniques cycliques (X).

Tous les produits mentionnés ont donné des analyses satisfaisantes; leurs spectres, infrarouge, ultraviolet et de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec les structures proposées.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés à 60 Mc/s (produits en solution dans le tétrachlorure de carbone), le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne.

— *Diméthyl*-3.4 *furanne* C_6H_8O (IV *b*) : six protons des deux groupements méthyle à $1{,}94.10^{-6}$; deux protons éthyléniques à $7{,}00.10^{-6}$ en 2 et 5.

— *Diméthyl*-2.4 *furanne* C_6H_8O (IV *c*) : six protons des deux groupements méthyle à $1{,}90.10^{-6}$ et $2{,}20.10^{-6}$ respectivement en 4 et 2; deux protons éthyléniques à $5{,}70.10^{-6}$ et $6{,}90.10^{-6}$ respectivement en 3 et 5.

— *Méthyl*-2 *pentadiène*-1.4 C_6H_{10} (VII) : trois protons du groupement méthyle à $1{,}70.10^{-6}$; deux protons du groupement méthylène à $2{,}70.10^{-6}$ en 3; cinq protons éthyléniques à $4{,}65.10^{-6}$, $4{,}95.10^{-6}$ et $5{,}60.10^{-6}$ respectivement en 1, 5 et 4.

— *Hexadiène*-1.4 C_6H_{10} (VIII) : trois protons du groupement méthyle à $1{,}65.10^{-6}$; deux protons du groupement méthylène à $2{,}65.10^{-6}$ en 3; cinq protons éthyléniques entre $4{,}60.10^{-6}$ et $6{,}00.10^{-6}$.

— *Diméthyl*-2.5 *cyclopentadiène* C_7H_{10} (X *a*) : six protons des deux groupements méthyle à $1{,}90.10^{-6}$; deux protons du groupement méthylène à $2{,}70.10^{-6}$ (singulet); deux protons éthyléniques à $5{,}85.10^{-6}$ en 3 et 4.

— *Diméthyl*-2.4 *cyclopentadiène* C_7H_{10} (X *b*) : six protons des deux groupements méthyle à $1{,}90.10^{-6}$; deux protons du groupement méthylène à $2{,}65.10^{-6}$ (doublet); deux protons éthyléniques à $5{,}65.10^{-6}$ et $5{,}85.10^{-6}$ respectivement en 5 et 3.

Les spectres de R. M. N. des composés (V), (VI) et (IX) sont identiques à ceux d'échantillons authentiques de comparaison.

Dans le cas du composé (IX *b*), il s'agit de l'isomère *trans*.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) R. Paul, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 53, 1933, p. 1492; J. Colonge et A. Girantet, *Ibid.*, 1962, p. 1166; G. Descotes, B. Giroud-Abel et J.-C. Martin, *Ibid.*, 1967, p. 2472.

(2) J. Colonge et Y. Infarnet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 894.

(3) B. K. Wasson, C. H. Gleason, I. Levi, J. M. Parker, L. M. Thompson et C. H. Yates, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 923.

(4) I. F. Belskii, N. I. Shuikin et R. A. Karakhanov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 132, 1960, p. 585; *Chem. Abstr.*, 54, 1960, p. 24 623 *a*.

(*École Supérieure de Chimie industrielle,*
Laboratoire de Chimie organique IV,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation des chlorures métalliques* in statu nascendi *comme catalyseurs de sulfuration. Quelques nouveaux polysulfures phénanthréniques.* Note (*) de MM. **Zlatko J. Binenfeld** et **Aleksandre F. Damanski** (†), présentée par M. Georges Champetier.

L'action du chlorure S_2Cl_2 sur le phénanthrène a été précédemment décrite. Isolement de deux disulfures déjà connus dans la littérature mais obtenus d'une façon différente et de deux nouveaux polysulfures phénanthréniques en fixant la position des liaisons entre le soufre, d'une part, et les groupements phénanthryle, d'autre part.

Dans nos travaux précédents [(1), (2)] qui traitent de l'action du chlorure S_2Cl_2 sur le phénanthrène, nous avons réussi à préparer à partir du phénanthrène une substance de formule brute $C_{42}H_{12}S_8$, c'est-à-dire un polysulfure phénanthrénique dont les trois phénanthryles sont reliés par quatre atomes de soufre en position 2, 3, 6 où 7. La structure a été confirmée par l'analyse élémentaire et le poids moléculaire ainsi que par le spectre infrarouge. Cependant un brevet anglais indique qu'en traitant le phénanthrène par le chlorure S_2Cl_2 en présence de $AlCl_3$ une substance a été synthétisée avec 5 atomes de soufre dans la molécule (3). Dutta et Chandhury (4) ont réussi à préparer le 2.2'-trisulfure de phénanthryle en faisant réagir l'iode sur le 2-phénanthrylthiol, tandis que Field (5), en utilisant le même procédé, a préparé le 3.3'-trisulfure de phénanthryle à partir de 3-phénanthrylthiol.

En poursuivant nos recherches nous avons réussi à isoler et identifier les 2.2' et 3.3'-trisulfures phénanthréniques et deux nouveaux polysulfures phénanthréniques de formule brute $C_{42}H_{12}S_8$ qui représentent des isomères de la substance identifiée dans nos travaux précédents [(1), (2)].

Mode d'obtention des di-et polysulfures phénanthréniques. — La synthèse et l'isolement du composé $C_{42}H_{26}S_8$, F 134°, ont été effectués comme nous l'avons décrit précédemment [(1), (2)] en utilisant le zinc comme catalyseur.

Analyse : $C_{42}H_{26}S_8$, calculé %, C 64,1 ; H 3,3 ; S 32,5 ; PM 786 ; trouvé %, C 63,9 ; H 3,6 ; S 33,1 ; PM 791.

La synthèse du composé $C_{42}H_{26}S_8$, F 146°, a été réalisée comme nous l'avons décrit précédemment [(1), (2)]. Une petite partie de la substance brute qui demeure insoluble dans le chloroforme est dissoute dans le CS_2 et l'on y ajoute de l'éther de pétrole. Le précipité formé est de nouveau dissous dans le CS_2 ; cette opération est répétée jusqu'à la température de 90°.

Analyse : $C_{42}H_{26}S_8$, calculé %, C 64,1 ; H 3,3 ; S 32,5 ; PM 786 ; trouvé %, C 63,7 ; H 3,4 ; S 32,6 ; PM 747.

2.2'-trisulfure de phénanthryle, F 176° [litt. 179° ([4])] *et 3.3'-trisulfure de phénanthryle*, F 167° [litt. 165° ([5])]. — La synthèse de ces deux substances a été effectuée comme nous l'avons décrit précédemment [([1]), ([2])]. Après l'isolement des polysulfures phénanthréniques de formule brute $C_{42}H_{26}S_8$ il reste une matière résineuse qu'on dissout dans le CS_2 auquel on ajoute quelques gouttes de pyridine. Par précipitation sélective à l'aide d'éther de pétrole on peut isoler deux substances qui sont ensuite soumises au procédé de purification déjà décrit.

Analyse : 2.2'-trisulfure de phénanthryle, $C_{28}H_{18}S_6$, calculé %, C 61,5; H 3,3; S 35,1; PM 546; trouvé %, C 60,8; H 3,6; S 34,4; PM 582.

3.3'-trisulfure de phénanthryle, $C_{28}H_{18}S_6$, calculé %, C 61,5; H 3,3; S 35,1; PM 546; trouvé %, C 61,1; H 3,5; S 34,9; PM 512.

L'étude par spectrométrie infrarouge de tous ces composés a mis en évidence des bandes à 895, 880, 810, 750 et 720 cm^{-1}. L'intensité de ces bandes diffère d'un composé à l'autre, mais leur position reste la même, ce qui suggère que la substitution a toujours lieu dans la position 2,3,6 ou 7. Le spectre infrarouge du 3.3'-trisulfure de phénanthrène est très semblable au spectre du 3-méthylphénanthrène.

Jusqu'à maintenant il ne nous a pas été possible d'élucider définitivement la structure des polysulfures même à l'aide de spectre R. M. N.

Les quatre substances isolées sont amorphes de couleur jaune grisâtre. On n'a pas constaté dans ces produits la présence de phénanthrène, de chlore et de soufre libre même à l'état de traces.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

([1]) A. DAMANSKI et Z. BINENFELD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4009.
([2]) Z. BINENFELD et A. DAMANSKI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 679.
([3]) Imp. Chem. Ind. Ltd., Brit. 571, 931, 14 septembre 1945; selon *Chem. Abstr.*, 41, 1947, p. 314 *e*.
([4]) P. C. DUTTA et D. N. CHANDHURY, *J. Ind. Chem. Soc.*, 28, 1951, p. 169.
([5]) E. FIELD, *J. Chem. Soc.*, 1915, p. 1214.

(*Institut de Recherches chimiques, technologiques et métallurgiques, Beograd, Njegoseva 12, Yougoslavie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen des benzoyl- et phénylcarbamyl-hydrazones des acétophénones substituées.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

Les principales relations spectrales qualitatives entre les benzoyl- et phénylcarbamyl-hydrazones des acétophénones substituées et les mêmes hydrazones des benzaldéhydes substitués correspondants sont analogues à celles constatées pour tous les dérivés fonctionnels azotés de ces composés carbonylés.

Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur les dérivés fonctionnels azotés des cétones aromatiques ([1]), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des dérivés fonctionnels des acétophénones substituées du type (A) :

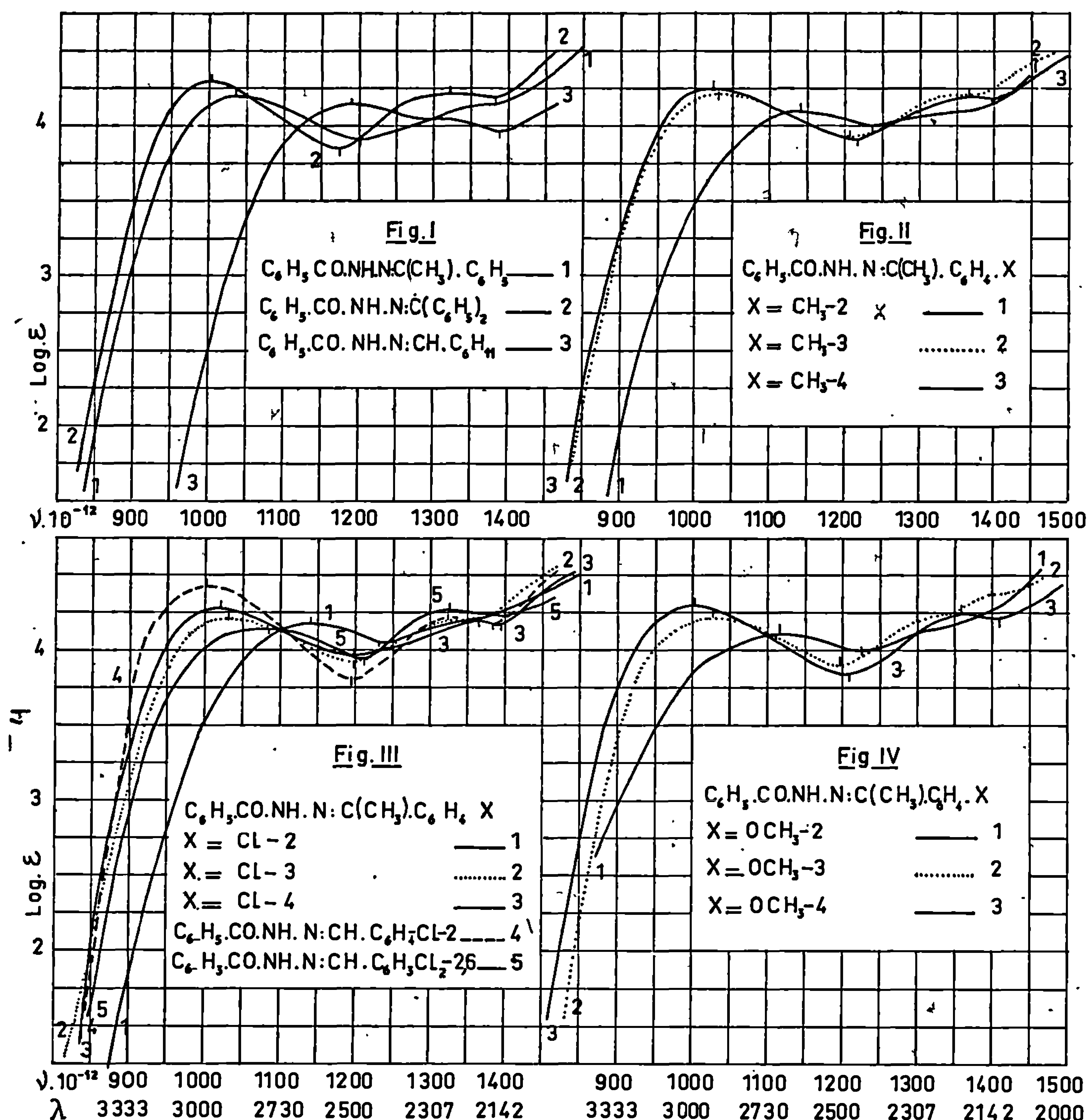


(A) $Ar.[(R_1R_2R_3)C]C:N.X$

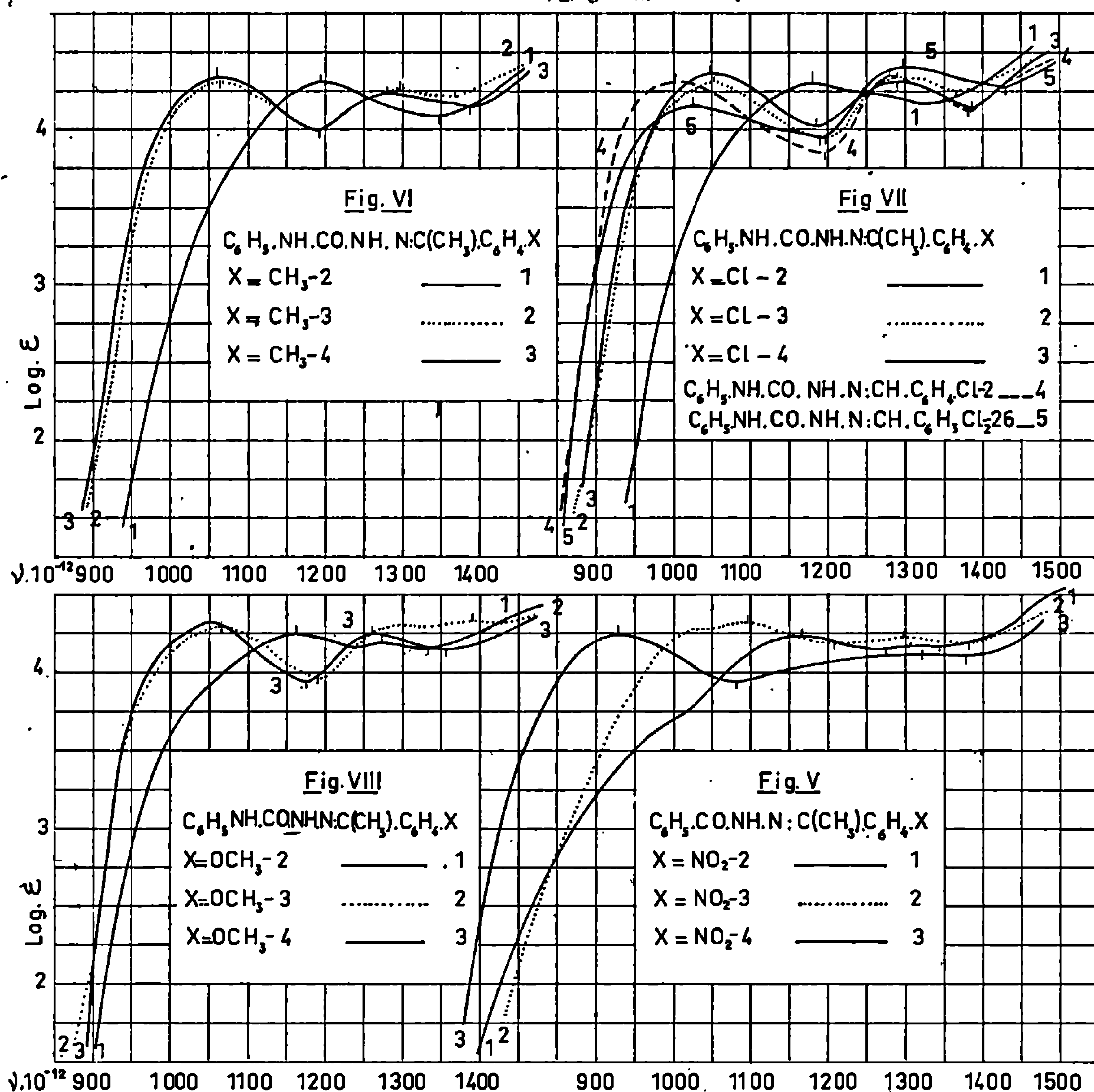
[où R_1, R_2, $R_3 = H$, alkyle, aryle; $Ar =$ aryle ou groupement spectralement aromatoïde; $X = H$, alkyle, aryle, acyle, OH, NH et les dérivés (alkylés, arylés et acylés) de ces deux groupements].

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([2]) des *benzoylhydrazones* de : *hexahydrobenzaldéhyde* [167°, 172° ([2])], *benzophénone* [114°, 117°; alc. dil. ou éther + cyclohexane ([2])], *acétophénone* (154°, 157°; feuillets) et ses dérivés : *méthyl*-2- (125°, 131°; éther + cyclohexane), *méthyl*-3- (142°, 144°), *méthyl*-4- (167°, 169°), *chloro*-2- (165°, 178°; alc. dil. ou éther + cyclohexane), *chloro*-3- (143°, 144°), *chloro*-4- (199°, 204°), *méthoxy*-2- (145°, 153°), *méthoxy*-3- (149°, 153°; feuillets), *méthoxy*-4- (169°, 171°; feuillets), *nitro*-2- (138°; alc. dil.), *nitro*-3- (195°, 204°) et *nitro-4-acétophénone* (207°, 212°), *chloro*-2- (194°, 197°; aig. cotonneuses) et *dichloro*-2.6-*benzaldéhyde* (216°, 228°) ainsi que la préparation et l'absorption des *phénylcarbamylhydrazones* de : *méthyl*-2- (143°, 152°; alc. dil.), *méthyl*-3- (175°, 181°; resolidification et fusion vers 250°), *méthyl*-4- (197°, 204°; resolidification et fusion vers 290°) *chloro*-2- (168°, 178°), *chloro*-3- (185°, 190°; aig. cotonneuses), *chloro*-4- (206°, 250°; resolidification et sublimation à partir de 280°), *méthoxy*-2- (134°, 140°), *méthoxy*-3- (183°, 187°; aig. cotonneuses) et *méthoxy-4-acétophénone* (254°, 280°), *chloro*-2- (193°, 198°) et *dichloro*-2.6-*benzaldéhyde* (198°, 203°).

Les acylhydrazones précédentes ont été préparées suivant les méthodes utilisées pour la préparation des dérivés fonctionnels azotés des composés carbonylés ([1]). Notons que, en général, les acétophénones substituées,



surtout les 2-substituées, réagissent bien plus difficilement que les benzaldéhydes substitués correspondants (synergie de réactivité des effets ortho et stérique). Ainsi, par exemple, le traitement, en milieu alcoolique et à l'ébullition, des acétophénones 2-substituées (1 mol) avec la phénylcarbamylhydrazine (1 mol) jusqu'à disparition de celle-ci, est accompagné par la transformation plus ou moins complète de la phénylcarbamylhydrazine en α, β-diphénylcarbamylhydrazine; cette transformation est totale dans le cas des acétophénones 2.6-disubstituées étudiées. Des phénomènes chimiques analogues mais moins importants sont observés dans la réaction de la benzoylhydrazine avec les acétophénones substituées. Ceci est à rapprocher de la transformation des acylhydrazones $Y.CO.NH.NH_2$ ($Y = Ar, NH_2, Ar.NH_2$, etc.) aux $Y.CO.NH.NH.CO.Y$ correspondantes en présence des *cétones difficilement réagissantes*. Le mode



d'action des cétones dans cette transformation, qui présente une certaine analogie avec la transformation totale des composés $Ar.CH_2.NHOH$ en $Ar.CH:N(:O).Ar$ et en présence de toutes les cétones étudiées recherches inédites), sera exposé dans un mémoire ultérieur.

L'étude de l'absorption des acylhydrazones des acétophénones substituées (*fig.* I à VIII) montre que, en général, les principales relations spectrales qualitatives entre ces composés et les acylhydrazones des benzaldéhydes substitués correspondants sont en accord avec celles observées pour tous les dérivés fonctionnels azotés [imines, oximes, hydrazones et leurs dérivés (alkylés, arylés, acylés, etc.] des arylaldéhydes et arylalkylcétones et, dans une certaine mesure, des acyles (formyle, acétyle, carboxyle, etc.) présents dans les composés organiques. Il est à noter que ces relations spectrochimiques impliquent que l'absorption d'un composé Z.Z′ (où Z, Z′ = groupement absorbant) est fonction monotone

des absorptions des Z et Z′ si le (Z|Z′) est *relativement* constant dans l'ensemble des groupements Z et Z′ considérés. Plus précisément, on constate que :

1° Le passage des benzoyl- et phénylcarbamyl-hydrazones des benzaldéhydes substitués aux mêmes dérivés des acétophénones substituées correspondantes ne modifie pas leurs principales relations spectrales qualitatives ([3]) mais se traduit par un effet hypso- ($20 \leqq \Delta\nu \leqq 175$) et hypochrome ($0{,}05 \leqq -\Delta \log \varepsilon \leqq 0{,}20$) sur la bande benzénique principale A. Ces effets, surtout l'effet hypsochrome, sont importants ($55 \leqq \Delta\nu \leqq 175$) pour les benzaldéhydes 2-substitués (superadditivité des effets stérique et ortho) et bien plus importants pour les 2-substituants transparents ($130 \leqq \Delta\nu \leqq 175$) que pour les 2-substituants aoxochromes et absorbants dont l'effet de « position », est contrarié par leur effet de « nature ».

2° Le passage des benzoylhydrazones des acétophénones substituées aux phénylcarbamylhydrazones correspondantes produit un effet hypso- ($16 \leqq \Delta\nu \leqq 51$) et hyper-chrome ($0{,}05 \leqq \Delta \log \varepsilon \leqq 23$) important surtout dans le cas des acétophénones 2-substituées ($41 \leqq \Delta\nu \leqq 51$ et $11 \leqq \Delta \log \varepsilon \leqq 23$), tandis que le passage des benzoylhydrazones des benzaldéhydes substitués aux phénylcarbamylhydrazones correspondantes se traduit, en général, par un effet hypso- et hyper-chrome faible ou nul. Ceci est, également, observé dans les cas où la diminution de l'absorption d'un composé par des substitutions à effet d'anticonjugaison est accompagnée par l'augmentation de sa sensibilité aux substitutions à effet de conjugaison (effet spectral limite).

3° Les relations spectrales qualitatives entre les phénylcarbamylhydrazones des benzaldéhydes et acétophénones substitués sont, en particulier, valables pour les acylhydrazones isologues (phénylthiocarbamyl-, phénylguanyl-hydrazones) ([4]).

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

([1]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 427; 1948, p. 973; 1949, p. 410; 1950, p. 504, 690; 1954, p. 1372, 1381 et 1391; 1955, p. 659; 1957, p. 1242; 1967, p. 85; *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 278; 264, série C, 1967, p. 417, 782, 1556 et 2067; 267, série C, 1968, p. 253 et recherches inédites.

([2]) Les commentaires concernant les mesures d'absorption, les points de fusion, les caractères physiques et chimiques des substances étudiées sont les mêmes que ceux des Notes précédentes ([1]).

([3]) Excepté, évidemment, les cas des modifications *dissemblables* des chromophores principaux.

([4]) Le comportement chimique des phénylcarbamyl-, phénylthiocarbamyl- et phénylguanyl-hydrazine envers les acétophénones substituées est semblable. Signalons, en particulier, que l'α, β-diphénylthiocarbamylhydrazine formée intermédiairement se transforme plus ou moins complètement en diphénylamino-2.5 thiodiazol-1.3.5.

(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés Δ^2-oxazolino-méthyl-lyxofuranosides* (1). Note (*) de M. **Jean Hildesheim**, Mme **Élizabeth Walczak** (2) et M. **Stephan D. Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Deux méthodes ont été examinées pour l'obtention de dérivés Δ^2-oxazolines pentofuranosiques possédant la configuration *lyxo*. Ainsi les Δ^2-oxazolines 3, 4, 7 et 8 été obtenues avec un rendement satisfaisant, respectivement à partir des dérivés 1, 2, 5 et 6.

Nous nous sommes proposé, dans les différents mémoires de cette série (1), d'étudier les modifications pouvant être apportées sur des systèmes *cis*-ditosyloxytétrahydrofuranniques et *cis*-ditosyloxypentofuranosiques à l'aide de réactions de déplacements sélectifs suivies de cyclisations intramoléculaires sur les composés ainsi obtenus (schéma 1).

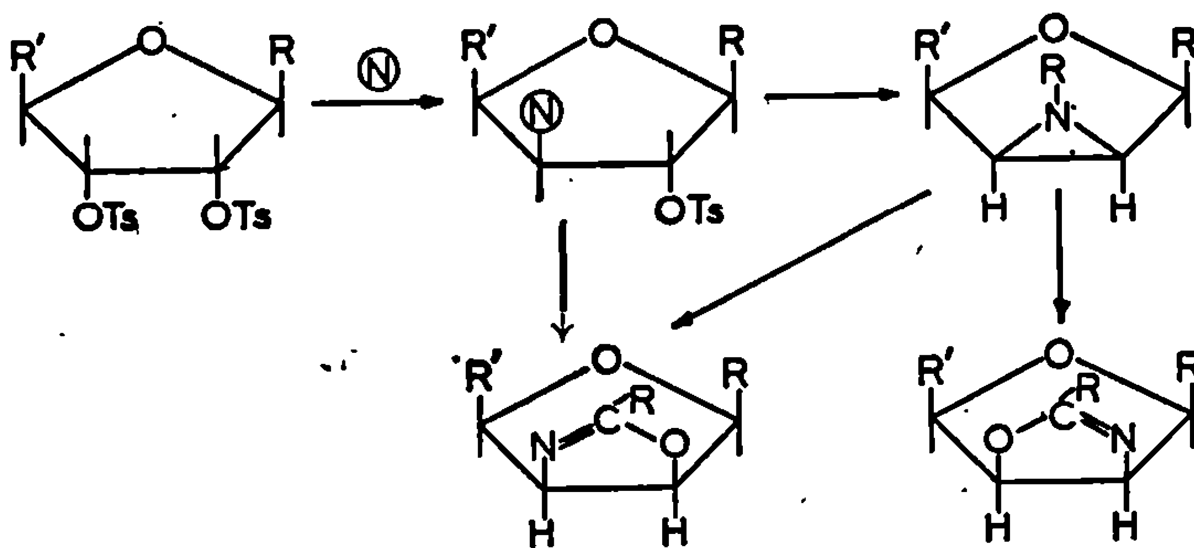


Schéma 1.

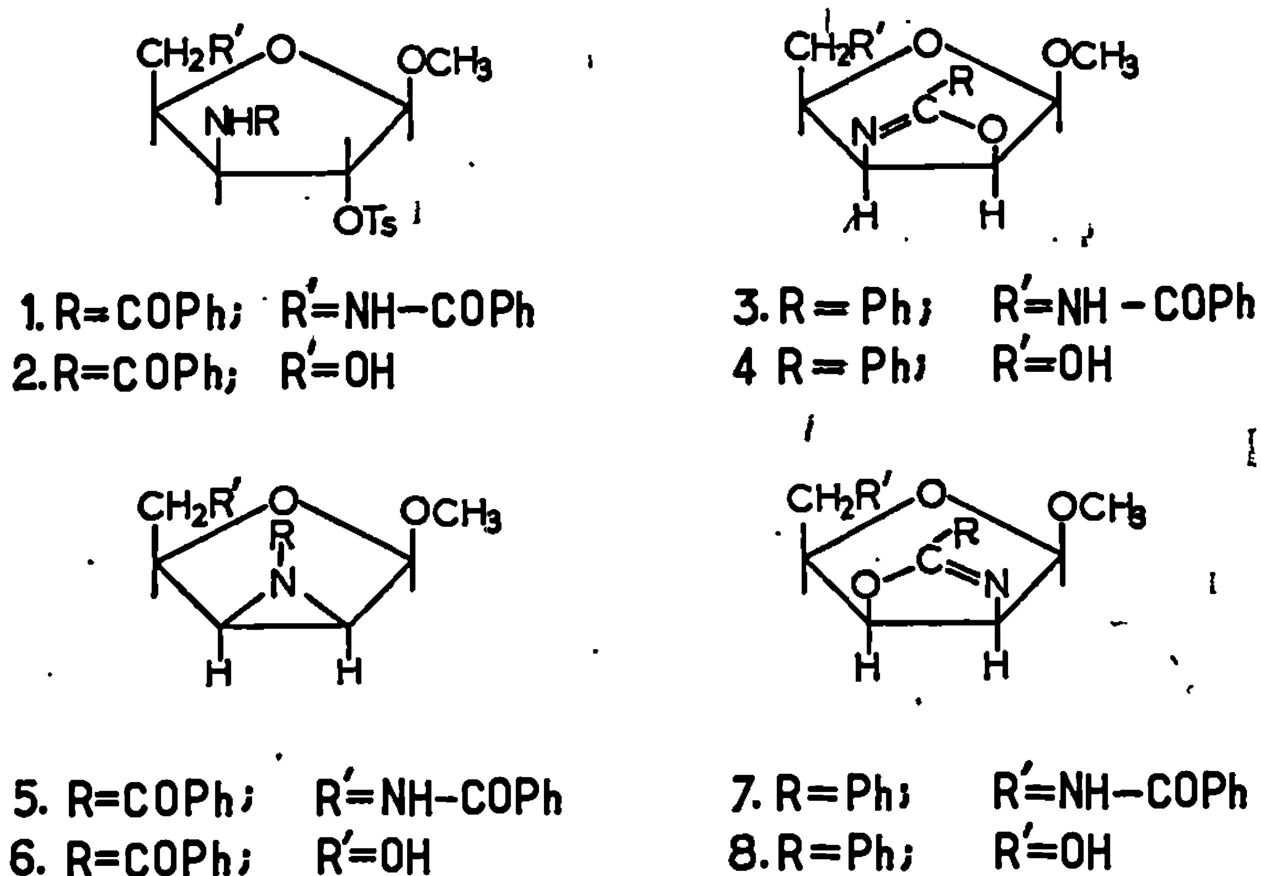
Dans cette Note, nous décrivons la préparation de quatre Δ^2-oxazolines méthyl-*lyxo*furanosiques, soit à l'aide de réactions de cyclisations intramoléculaires à partir de dérivés *trans*-acylamidosulfonyloxy, soit à l'aide de réactions d'isomérisation, les composés de départ étant alors des dérivés épimino N-acylés.

Il est intéressant de noter que la synthèse des quatre Δ^2-oxazolines 3, 4, 7 et 8 ouvre une voie d'obtention aisée à des pentofuranosides de configuration *lyxo* possédant une ou deux fonctions aminées. Signalons enfin que ce n'est que très récemment que la synthèse d'un 5-acétamido 5-désoxy *lyxo*furanoside a pu être effectuée [(3), (4)].

Nous avons récemment décrit (5) la préparation du O-sulfonyloxy-2 dibenzamido-3,5 didésoxy-3,5 β-D-xylofuranoside de méthyle 1 : le traitement de ce dernier avec le fluorure de sodium dans la diméthylformamide à 150° a fourni, avec un rendement de 72 %, le phényl-2 [2',3' : 5,4]

Δ^2-oxazoline benzamido-5 désoxy-5β-D-lyxofuranoside de méthyle 3 : [F 204-206°; $[\alpha]_D^{25}$-188° (chloroforme; $c = 0{,}4$)]. De même, lorsque le O-sulfonyloxy-2 benzamido-3 désoxy-3β-D-xylofuranoside de méthyle [5] 2 est traité de façon identique dans la diméthylformamide à 150°, le phényl-2 [2', 3' : 5,4] Δ^2-oxazoline β-D-lyxofuranoside de méthyle 4 est isolé avec un rendement de 70 % : [F 114-115°; $[\alpha]_D^{23}$ — 100° (chloroforme; $c = 0{,}47$)].

Afin d'obtenir les Δ^2-oxazolines 7 et 8, nous avons été amenés à examiner une autre approche. Celle-ci est basée sur l'isomérisation des épimines correspondantes 5 et 6. Cette réaction est généralement effectuée à l'aide



d'un agent nucléophile comme l'iodure de sodium, dans l'acétonitrile ou dans l'acétone.

Lorsque le benzamido-5 benzoylépimino-2,3 tridésoxy-2,3,5 β-D-lyxofuranoside de méthyle 4 est chauffé 18 h, en présence d'un fort excès d'iodure de sodium dans l'acétonitrile à reflux, on observe, en chromatographie sur couche mince, la disparition complète de la substance de départ 5, au profit de deux nouveaux composés. Le produit mineur a pu être identifié à l'oxazoline 3, alors que le produit majeur, obtenu avec un rendement de 90 % s'est trouvé être le phényl-2 [2', 3' : 4,5] Δ^2-oxazoline benzamido-5 désoxy-5β-D-lyxofuranoside de méthyle 7 : [F 213-215°; $[\alpha]_D^{24}$ — 130°,5 (chloroforme; $c = 0{,}42$)]. Cette même réaction, appliquée au benzoyl-épimino-2,3 didésoxy-2,3β-D-lyxofuranoside de méthyle [6] 6, permet l'obtention, avec un rendement de 68 %, du phényl-2 [2', 3' : 4,5] Δ^2-oxazoline β-D-lyxofuranoside de méthyle 8 : [F 151-153°; $[\alpha]_D^{23}$ — 52°,3 (chloroforme; $c = 0{,}42$)]. Cette dernière réaction s'accompagne, en outre, de la formation de trois produits mineurs, parmi lesquels, l'oxazoline 4 est présente avec un rendement de 10 %.

Des exemples de ce type d'isomérisation d'épimines N-acylées en Δ^2-oxazolines ont déjà été rapportés dans la littérature [(7), (8)]. Le mécanisme fait probablement intervenir deux inversions successives du type S_N2 (schéma 2) : 1° formation d'un intermédiaire *trans*-iodobenzoylamide; 2° cyclisation intramoléculaire avec formation de l'oxazoline. Il est bon de noter que la stéréosélectivité observée lors de la réaction

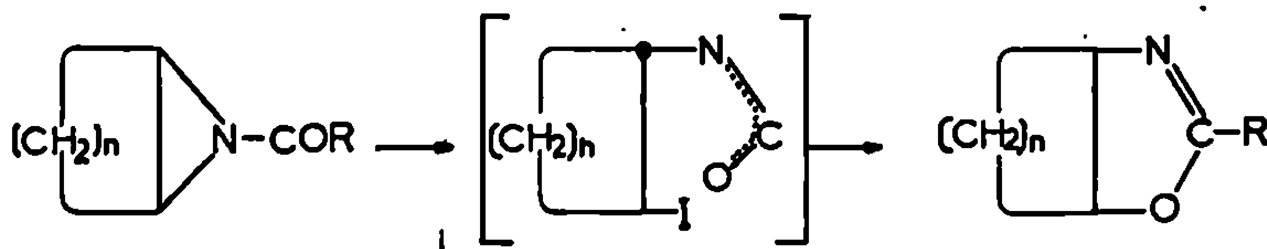


Schéma 2.

d'isomérisation fait que les deux méthodes que nous avons utilisées sont complémentaires l'une de l'autre [(9), (10)].

Les spectres de masse des Δ^2-oxazolines 3, 4, 7, 8, outre le pic moléculaire à m/e 352 pour les dérivés 3 et 7 et à m/e 249 pour les dérivés 4 et 8, montrent les pics résultant des fragmentations au niveau des chaînes latérales. On observe également dans le spectre infrarouge des oxazolines une absorption à 1656 cm^{-1} qui leur est caractéristique.

(*) Séance du 30 septembre 1968.

(1) 15e Communication sur les déplacements en série tétrahydrofurannique; 14e Communication : J. Hildesheim, J. Cléophax, A. M. Sepulchre et S. D. Géro, *Carbohydrate Res.* (sous presse).

(2) Instytut Lekow, Ul. Dluga 16, Varsovie, Pologne.

(3) J. S. Brimacombe, F. Hunedy et M. Stacey, *J. Chem. Soc.*, série C, 1968, p. 1811.

(4) S. Hanessian, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 163.

(5) J. Cléophax, S. D. Géro et J. Hildesheim, *Chem. Comm.*, 1968, p. 94.

(6) J. Cléophax, S. D. Géro, J. Hildesheim, R.-D. Guthrie et C. W. Smith, Résultats inédits.

(7) H. W. Heine, *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 772.

(8) P. E. Fanta et E. N. Walsh, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 59.

(9) Les composés décrits dans ce travail ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.

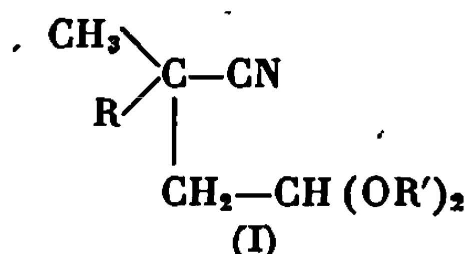
(10) Cette étude a bénéficié d'une aide matérielle de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique auprès du Premier Ministre, Comité de Biologie moléculaire, Convention n° 66.00.308.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

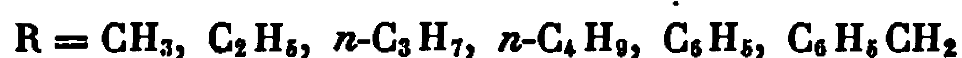
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de lactones, amidines γ-acétals, amides γ-acétals, amides γ-aldéhydes à partir des nitriles-acétals succiniques α-méthyl α-substitués.* Note (*) de M. **Hervé des Abbayes**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction sélective des nitriles-aldéhydes succiniques α-méthyl α-substitués conduit aux nitriles-alcools qui, sous leur forme tautomère imino-1 tétrahydrofurannique, sont hydrolysés en lactones. L'action de l'amidure de sodium sur les nitriles-acétals conduit, soit à une amidine-acétal (substituant méthyl), soit à une décyanuration (substituant phényl). La réaction de Radzizewsky sur les nitriles-acétals fournit les amides-acétals qui, dans deux cas ont pu être transformés en amides γ-aldéhydes dont la structure hétérocyclique est établie.

Poursuivant nos recherches sur les nitriles-acétals succiniques α-méthyl α-substitués (I),



avec

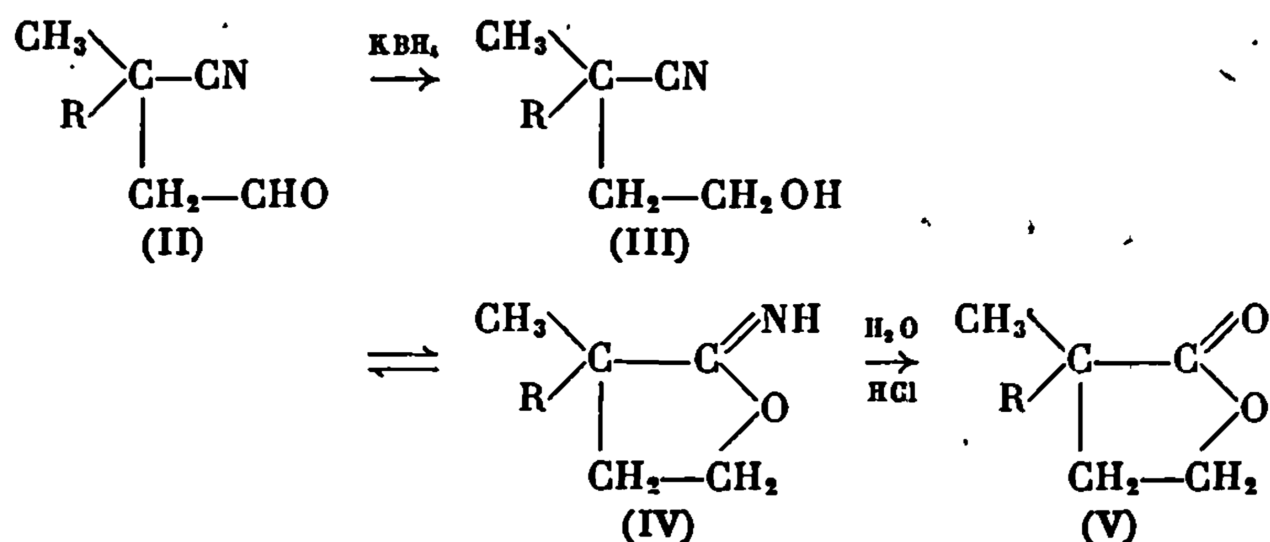


et



dont la préparation a été indiquée antérieurement aux *Comptes rendus* [(1), (2)], nous avons été conduit à en réaliser quelques transformations inédites et intéressantes.

Dans une première étude, les nitriles-aldéhydes (II), issus de (I) par formolyse, sont, pour les valeurs de R indiquées ci-dessus, réduits sélectivement et quantitativement en nitriles-alcools (III), par le borohydrure de potassium KBH_4

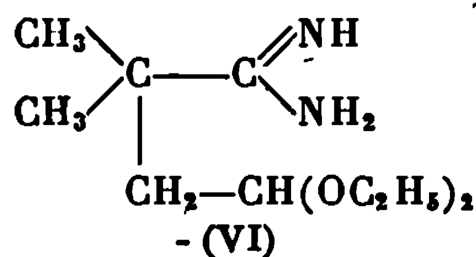


Les nitriles-alcools ainsi obtenus existent sous les deux formes tautomères (III) et (IV), caractérisées par spectrographie infrarouge ($\nu_{N=H} = 1690\ cm^{-1}$, $\nu_{C\equiv N} = 2\,225\ cm^{-1}$). La forme (IV) est basique et extractible avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique dilué. La forme (IV) peut être régénérée à partir de (III) par traitement alcalin.

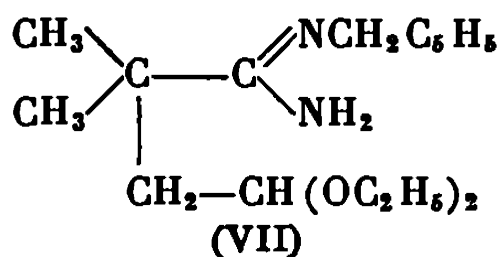
Si R = C_6H_5, le picrate de la forme (IV) a pu être préparé [F (déc.) 180°C]. Les solutions aqueuses légèrement acides de la forme (IV) fournissent très facilement les lactones (V). La structure des lactones obtenues (R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$), dont deux termes étaient déjà connus [R = CH_3 (6) et C_6H_5 (4)] est établie par spectrographie infrarouge ($\nu_{C=O}$ = 1780 cm^{-1}) et par R. M. N. (pour R = CH_3, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$). Lorsque R = $C_6H_5CH_2$, la lactone, $C_{12}H_{14}O_2$, est cristallisée (F 56°C).

Par modification sélective de la fonction nitrile des nitriles-acétals (I), nous avons mis à profit la stabilité remarquable de la fonction acétal vis-à-vis de l'amidure de sodium $NaNH_2$ ou de l'eau oxygénée alcaline [selon Radzizewsky (5)], pour préparer des composés γ-bifonctionnels dont l'accès ne semblait pas avoir été signalé jusqu'à présent en série succinique.

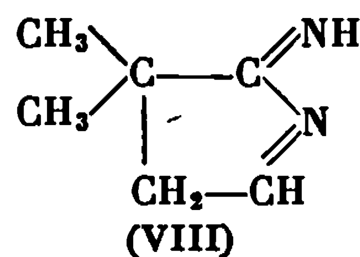
Si R = CH_3, l'amidure de sodium, dans le benzène, conduit quantitativement à l'amidine-acétal (VI), $C_{10}H_{22}N_2O_2$, $É_{1,5}$ 124° (spectre infrarouge $\nu_{C=N}$ à 1600 et 1640 cm^{-1}, ν_{NH} et ν_{NH_2} à 3100, 3 290 et 3 340 cm^{-1}).



(VI)



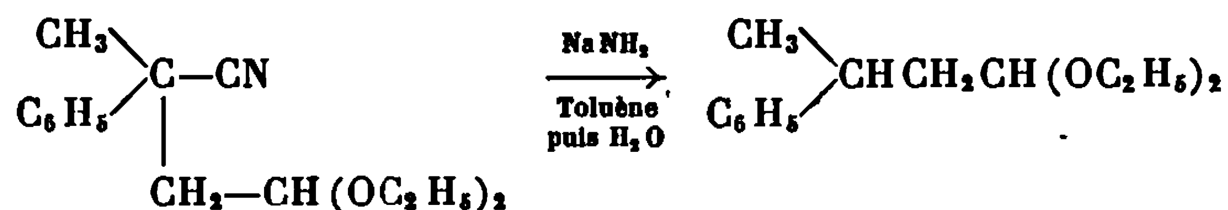
(VII)



(VIII)

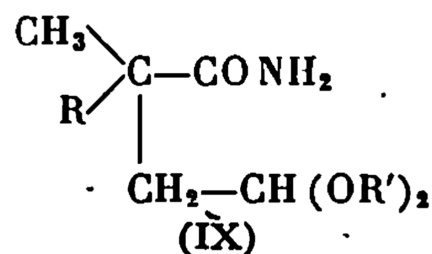
La fonction amidine a pu être substituée à l'azote (VII) par action du chlorure de benzyle sur son sel de sodium. Tous les essais de transformation de (VI) en (VIII) ont échoué.

Si R = C_6H_5, l'amidure de sodium provoque la décyanuration totale du nitrile-acétal selon le schéma :

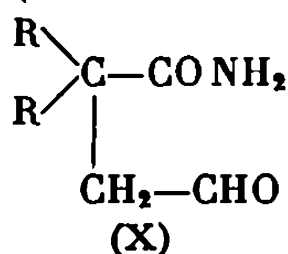


L'acétal obtenu est identifié par le point de fusion de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'aldéhyde correspondant, F 124°C [litt. 123-123°,5 (6)].

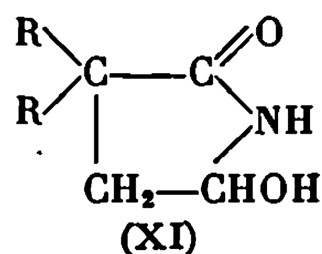
L'action de l'eau oxygénée alcaline conduit avec de bons rendements aux amides-acétals (IX)



(IX)



(X)



(XI)

Les amides-acétals suivants ont été isolés (tableau I).

L'obtention des amides γ-aldéhydes (X) par hydrolyse ménagée de (IX) ne paraît pas toujours possible, en raison d'une réaction de polymérisation concurrente. Seul, dans la série étudiée, l'amide-aldéhyde (X)

TABLEAU L

R.	R'.	Formules.	É (°C/mm Hg).	F (°C).
CH_3	CH_3.......	$C_9H_{17}NO_3$	–	64
CH_3	C_2H_5......	$C_{10}H_{21}NO_3$	132/2	40
C_2H_5	C_2H_5......	$C_{11}H_{23}NO_3$	135/1	59
n-C_3H_7	C_2H_5......	$C_{12}H_{25}NO_3$	160/2,3	42
n-C_4H_9	C_2H_5......	$C_{13}H_{27}NO_3$	–	58
C_6H_5	CH_3.......	$C_{13}H_{19}NO_3$	164-166/0,3	–
C_6H_5	C_2H_5......	$C_{15}H_{23}NO_3$	162/0,4	–
$C_6H_5CH_2$	CH_3.......	$C_{14}H_{21}NO_3$	–	70-71
$C_6H_5CH_2$	C_2H_5......	$C_{16}H_{25}NO_3$	180/0,6	–

($R = CH_3$), $C_6H_{11}NO_2$, a pu être isolé (F 113°C). Par application de la réaction de Radzizewsky au nitrile-acétal α, α-diphényl succinique, préparé selon F. Salmon-Legagneur et G. Poulain [7], puis par hydrolyse ménagée, il a été possible d'isoler également l'amide-aldéhyde α, α-diphényl succinique (X) ($R = C_6H_5$), $C_{16}H_{15}NO_2$; F 188°C.

Ces deux amides-aldéhydes (X) ($R = CH_3$ et C_6H_5) se trouvent en réalité sous la forme cyclique (XI), démontrée par infrarouge ($\nu_{C=O} = 1700\ cm^{-1}$, $\nu_{OH\ et\ NH} \sim 3\,400\ cm^{-1}$ dans $CHCl_3$) et par R. M. N.

Une étude sur l'hydrolyse alcaline des amides γ-acétals sera publiée prochainement.

(*) Séance du 30 septembre 1968.

[1] F. Salmon-Legagneur et H. des Abbayes, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1288.
[2] G. Poulain, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2632.
[3] Blaise et Courtot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 35, 1906, p. 582.
[4] A. H. Lutz et O. Schnider, Hoffmann Laroche Co., U. S. 2.916.498, décembre 1959.
[5] Radzizewsky, *Ber. chem. Gesells*, 18, 1885, p. 355.
[6] R. Adams et R. D. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 522.
[7] F. Salmon-Legagneur et G. Poulain, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702.

(*Laboratoire de Chimie organique A,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stéréospécificité de la préparation des organomagnésiens vinyliques simples et polyfonctionnels.* Note (*) de MM. **Gérard Jean Martin, Bernard Méchin** et Mme **Maryvonne L. Martin**, présentée par M. Henri Normant.

Les résultats que nous avions obtenus sur la stéréospécificité de réactions impliquant les magnésiens vinyliques ne coïncidant pas avec ceux d'autres auteurs [3], nous avons repris et complété cette étude. Nous confirmons nos premières conclusions : dans les conditions normales les magnésiens obtenus à partir des bromures *cis* et *trans* purs ne présentent pas une configuration pure. Les causes possibles de ce phénomène, sont discutées.

Par une étude en résonance magnétique nucléaire, nous avions montré en 1966 [1] que les magnésiens vinyliques de H. Normant [2] se préparent à partir de bromures vinyliques *cis* ou *trans* purs avec une rétention partielle de configuration. Par contre, Nesmeyanov, Borisov et Osipova [3] concluent dans ce cas à une stéréospécificité totale de la réaction. Leur conclusion repose sur des considérations issues de l'examen d'une seule bande d'absorption infrarouge $\nu(C{=}C)$ dans les magnésiens et dans les produits de condensation, dérivés mercuriques, thalliques, etc.

Dans une étude critique des réactions organomagnosiennes Seyferth [4] relève la contradiction existant entre nos travaux et ceux de Nesmeyanov et coll. Il était donc nécessaire de réexaminer ce problème.

Nous donnons ici les premiers résultats d'une étude de la sétéospécificité de la réaction de Normant, abordée sous un angle plus général que précédemment, mais en utilisant toujours la résonance magnétique nucléaire comme outil de détermination structurale, En effet, des recherches effectuées conjointement par absorption infrarouge et résonance magnétique nucléaire [5] nous ont montré que cette seconde technique est mieux appropriée que la première à l'identification et au dosage précis des isomères de configuration *cis* et *trans*.

Nous avons donc examiné par résonance magnétique nucléaire le cas de séries de bromures vinyliques alcoylés, arylés, azotés et oxygénés. Dans ces deux derniers cas, nous avons préparé les bromures selon la technique de P. Caubère [6].

Résultats. — Le tableau I groupe les paramètres R. M. N. relatifs à plusieurs bromures et magnésiens vinyliques. D'autre part, nous indiquons dans le tableau II les proportions de stéréoisomères magnésiens obtenus dans les conditions habituelles de la réaction (4 h à 40°C).

Dans le cas des bromopropènes et hexènes nous avions montré [1] que les proportions de stéréoisomères sont sensiblement identiques dans les bromures et les magnésiens lorsque nous utilisons le mélange équilibré des bromures *cis-trans*. Dans les dérivés azoté et oxygéné l'attribution des configurations est difficile car il n'existe qu'un proton éthylénique et les

TABLEAU I (*d*).

Paramètres R. M. N. relatifs aux bromures et magnésiens vinyliques fonctionnels.

Bromures et magnésiens.	10^{-6}/TMS.	10^{-6}/TMS.	Hertz.
$(CH_3CH_2)_2N—\overset{(2)}{C}H_2—C(CH_3)=\overset{(1)}{C}HR$	δ_1	δ_2	J_{12}
R = Br. (*a*) « *cis* » 40 %	6,15	2,95	1,2
R = Br. (*a*) « *trans* » 60 »	6,01	3,14	0,8
R = MgBr. (*a*) « *cis* » 33 »	5,73	2,68	—
R = MgBr. (*a*) « *trans* » 66 »	6,04	2,83	—
$(CH_3CH_2)O—\overset{(2)}{C}H_2—C(CH_3)=\overset{(1)}{C}HR$	δ_1	δ_2	J_{12}
R = Br. (*a*) « *cis* » 33 %	6,20	(*c*)	—
R = Br. (*a*) « *trans* » 66 »	6,02	(*c*)	—
R = MgBr. (*a*) « *cis* » 40 » (*b*)	≃5,80	(*c*)	—
R = MgBr. (*a*) « *trans* » 60 » (*b*)	≃5,81	(*c*)	—

(*a*) Stéréoisomères identifiés par leur configuration relative.

(*b*) Pourcentage très imprécis en raison de la superposition des signaux. Ces valeurs correspondent aussi aux produits d'hydrolyse à D_2O.

(*c*) Raies masquées par le T. H. F.

(*d*) Les paramètres R. M. N. relatifs aux bromopropène et bromohexène ont été publiés précédemment ([1]).

TABLEAU II.

Pourcentages de stéréoisomères dans les bromures et magnésiens $R—CH=CHBr$ *et* $R—CH=CHMgBr$.

R.	Bromure.		Magnésien (*a*).
CH_3	*cis* 97 %	→	*cis* 85 % ; *trans* 15 »
CH_3	*trans* 97 »	→	*cis* 20 » ; *trans* 80 »
n-C_4H_9	*cis* 98 %	→	*cis* 82 % ; *trans* 18 »
n-C_4H_9	*trans* 98 »	→	*cis* 40 » ; *trans* 60 »

(*a*) Les magnésiens ont été préparés à 40°C.

couplages à longue distance ne sont pas spécifiques. Dans l'hypothèse d'une interversion des déplacements chimiques δ_1 *cis*-δ_1 *trans* en passant du bromure au magnésien (interversion analogue à celle que nous avons observée sur les dérivés du propène et de l'hexène), on conclut à une quasi conservation du pourcentage *cis-trans* pour le dérivé azoté. Dans le cas du substituant oxygéné, il n'apparaît qu'une raie CH attribuable au magnésien. La dissymétrie de cette raie rend probable une superposition

fortuite de δ_1 *cis* et δ_1 *trans*; cette interprétation est étayée par l'observation, après hydrolyse à l'eau lourde, de deux protons éthyléniques correspondant à des isomères de configuration $Et-O-CH_2-C(CH_3)=CHD$ présents en proportions voisines de celles du mélange équilibré des bromures de départ.

Il faut souligner, d'autre part, que nous ne constatons pas de changement dans la composition du mélange de magnésien *cis-trans* obtenu lorsque ce mélange est maintenu à 62°C pendant plusieurs heures.

Enfin si l'on remplace le tétrahydrofuranne par un mélange éther-THF les résultats ne sont pas sensiblement modifiés.

Discussion. — Ces résultats confirment ceux que nous avions obtenus antérieurement [1] : dans les conditions normales les bromures *cis* et *trans* ne conduisent pas aux magnésiens de configuration pure. Le cas du bromohexène *trans* est significatif à cet égard.

Les magnésiens semblant thermodynamiquement stables, ce résultat peut être inhérent au mécanisme de la réaction ou provenir de l'isomérisation préalable du bromure. La rétention apparente observée dans plusieurs cas lorsque l'on part du mélange des bromures à l'équilibre conduit à envisager la seconde hypothèse.

Dans le cas du bromopropène à 40°C la constante de vitesse d'isomérisation *trans* → *cis* est deux fois plus élevée que la constante d'isomérisation *cis* → *trans*. Ceci justifierait la perte de stéréospécificité plus accentuée pour le dérivé *trans*. Cependant, cette isomérisation ne semble pas suffisante pour expliquer les résultats quantitatifs (tableau II). D'autre part, il est probable que le problème est compliqué par l'existence de vitesses de réaction avec le magnésium différentes pour les deux isomères. Des mesures de cinétique actuellement en cours permettront peut-être de préciser le mécanisme.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) G. J. Martin et M. L. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1636.
(2) H. Normant, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1516.
(3) A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov et M. A. Osipova, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 169, 1966, p. 602.
(4) D. Seyferth et R. Bruce-King, *Annual Surveys of Organometallic Chemistrg*, 3, Elsevier, 1967, p. 42.
(5) G. J. Martin et M. L. Martin, *J. Organometal Chem.*, 2, 1964, p. 380.
(6) P. Caubère, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 144.

(*Laboratoire de Chimie organique physique,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la corrélation des pK dans les solvants aqueux-organiques à l'aide du postulat d'activité de Grunwald et Winstein.* Note (*) de M. **René Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que la description quantitative de l'effet de solvant sur les pK des acides AH ou BH^+ par les relations déduites du postulat d'activité de Grunwald et Winstein n'est pas satisfaisante si l'on postule, comme ces auteurs, que la fonction d'activité Y dépend seulement du solvant. Par contre, la validité de ce postulat d'activité est excellente si l'on admet que Y varie aussi un peu avec les types de structures.

Selon le postulat de Grunwald et Winstein (1), dont la base n'est pas thermodynamique mais seulement expérimentale, on a (2) pour un acide AH dont le pK est dans l'eau pK_A^w et dans un solvant S pK_A :

$$\Delta pK_A = pK_A - pK_A^w = \log_{10}\gamma^0_{H^+} + \log_{10}\left(\frac{\gamma^0_{A^-}}{\gamma^0_{AH}}\right) = \log_{10}\gamma^0_{H^+} + m_A Y_-, \tag{1}$$

où m_A est caractéristique de l'acide AH et Y_- un paramètre caractérisant le solvant et indépendant de la structure de l'acide carboxylique AH, γ_i^0 désignant le coefficient d'activité de i en solution infiniment diluée dans S en prenant comme état de référence la solution aqueuse de i à dilution infinie. En considérant un acide de référence A_0H on définit

$$D_{A,A_0}(S) = \Delta pK_A - \Delta pK_{A_0} = (m_A - m_{A_0})\, Y_- = m Y_- \tag{2}$$

donc pour deux solvants S et S' :

$$D_{A,A_0}(S) = D_{A,A_0}(S')\,\frac{Y_-(S)}{Y_-(S')} \tag{3}$$

et l'on aurait des équations analogues dans le cas d'un acide cationique BH^+. A partir des relations (2) et (3) Grunwald et ses coll. [(2), (3), (4)] ont pu établir par la méthode des moindres carrés une corrélation entre les pK d'acides AH (ou BH^+) dans les mélanges d'eau et d'éthanol, d'eau et de dioxanne et les valeurs de Y_- (ou de Y). Il était donc intéressant de rechercher plus largement la validité d'application de ce postulat.

Les valeurs de m et Y_- déterminées par Grunwald et Berkowitz (2) à partir des pK de 14 acides carboxyliques dans les solvants eau-éthanol montrent que 20 % des 65 différences $|D - mY_-|$ sont $\geq 0{,}05$, $|D - mY_-|^{max}$ étant égal à 0,16, de sorte que la relation (2) n'est pas vérifiée pour tous les acides. Cette difficulté dans l'application du postulat d'activité doit provenir de la coexistence, à côté de mono-acides simples, d'acides qui présentent une perturbation des charges. En effet, si l'on calcule les valeurs

de Y_- en éliminant les acides glycolique, malonique, succinique, glutarique et salicylique, on obtient à l'aide des équations (2) et (3) [en utilisant une méthode de moindres carrés simplifiée et en conservant $Y_- = 0{,}964$ [2] pour le solvant mixte le plus concentré en alcool] :

Éthanol % en poids......		20,3.		35.		50,1.		65,1.		79,9.	
Acides.	*m.*	(*a*).	(*b*).	(*a*).	(*b*).	(*a*).	(*b*).	(*a*).	(*b*).	(*a*).	(*b*).
(1)...	—0,261	—10	—10	—18	—17	—23	—22	—27	—25	—22	—25
(2)...	0,217	9	8	14	14	18	19	23	21	19	21
(3)...	0,306	12	11	21	20	25	26	30	29	29	29
(4)...	0,454	14	17	30	30	36	39	45	43	46	44
(5)...	0,024	3	1	4	2	1	2	2	2	1	2
(6)...	—0,181	— 6	— 7	— 7	—12	—16	—16	—19	—17	—19	—17
(7)...	—0,168	— 9	— 6	— 9	—11	—14	—14	—13	—16	—20	—16
(8)...	0,518	20	19	37	34	48	44	46	49	48	50
Y_-..	–	0,370		0,666		0,859		0,954		0,964	

$\mid D - mY_- \mid$........	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Fréquences........	7	12	11	7	2	1

(*a*) $D.10^2$; (*b*) $mY_-.10^2$; (1) formique; (2) propionique; (3) butyrique; (4) isovalérique; (5) chloracétique; (6) cyanacétique; (7) lactique; (8) benzoïque.

L'application du postulat d'activité est donc ici excellente : ainsi la relation (2) n'est qu'approchée si Y_- est considéré comme indépendant des structures; au contraire, elle est vérifiée (aux erreurs d'expériences près), si l'on admet que la fonction d'activité Y_- varie non seulement avec le solvant, mais aussi un peu avec les structures.

	m(*c*).	*m*(*d*).		*m*(*c*).	*m*(*d*).		*m*(*c*).	*m*(*d*).
(9).....	0,187	0,196	(14).....	0,821	0,864	(19).....	0,421	–
(10).....	0,246	0,256	(15).....	0,666	0,700	(20).....	0,668	0,214
(11).....	0,108	0,115	(16).....	0,329	0,348	(21).....	0,639	0,178
(12).....	0,221	0,230	(17).....	0,281	0,297	(22).....	0,979	0,477
(13).....	0,671	0,704	(18).....	0,412	0,432			

	Y(*c*).	Y(Ar).	Y(H).
20 % vol. aie. 95°....	—0,223	—0,158	—0,469
30 % vol. » ».....	—0,433	—0,353	—0,693
40 % vol. » ».....	—0,701	—0,651	—0,898

	$\mid D - mY \mid .10^2$..........	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Fréquences	(*c*)..........	9	17	5	13	6	1	1	1	0	0	1	1	1
	(*d*) Ar.....	13	9	13	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	(*d*) H......	3	2	5	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(*c*) Données obtenues en traitant ensemble les amines aromatiques et les bases hétérocycliques, l'aniline étant prise comme corps de référence; (*d*) données obtenues en traitant séparément les amines aromatiques (Ar.) et les bases hétérocycliques (H.), l'aniline et la pyridine étant respectivement choisies comme corps de référence.

(9) N-méthylaniline; (10) N-isopropyl; (11) N-*t*-butyl; (12) *p*-bromo; (13) *p*-bromo N, N-diméthyl; (14) *p*-bromo N, N-diéthyl; (15) *p*-bromo N, N-diisopropyl; (16) N, N-diméthyl; (17) N, N-diéthyl; (18) N, N-diisopropyl; (19) pyridine; (20) quinoléine; (21) isoquinoléine; (22) acridine.

Pour étudier la corrélation des pK des bases dans les solvants mixtes par le postulat de Grunwald et Winstein, nous utilisons les pK de quelques bases aromatiques et hétérocycliques, que nous avons déterminés à 25° dans diverses familles de solvants mixtes ([5]). Le résultat précédemment obtenu avec les acides nous conduit à rechercher si la séparation des amines aromatiques et des bases hétérocycliques permet d'obtenir une meilleure validité de la relation (2).

1° *Solvants eau-éthanol.* — Dans chaque famille de solvants mixtes on adopte Y = — 1 dans le solvant le plus concentré en constituant organique.

Les résultats obtenus (*voir* le tableau précédent) montrent que la séparation en deux classes conduit à une excellente interprétation de l'effet de solvant par la relation (2).

2° *Solvants eau-méthoxy-2 éthanol* (ME). — Par une méthode identique, à partir des pK des mêmes amines (excepté la diéthylaniline) déterminés à 25° dans des solvants mixtes contenant 20, 30, 40 et 50 % vol. de ME, on obtient :

		$\|D - mY\|$	0.	0,01.	0,02.	0,03.	0,04.	0,05.	0,06.	0,07.	0,08.
Fréquences	(c)		11	18	7	5	4	3	1	2	1
	(d)	Ar.	6	14	2	7	3	4	0	0	0
		H.	0	11	1	0	0	0	0	0	0

3° L'application du postulat d'activité aux pK (à 25°) de l'aniline et des amines 9, 16, 19, 20, 21, 22 dans cinq solvants eau-tétraméthylène-sulfone (TMS) (14, 28, 42, 56 et 70 g de TMS pour 100 cm³), six solvants eau-DMF (20 à 70 % vol. de DMF) et quatre solvants eau-N-méthyl-pyrrolidone ([6]) (NMP) (20, 30, 40 et 50 % vol. de NMP) conduit à la répartition des écarts $|D - mY|$ ci-après :

	Eau-TMS.			Eau-DMF (e).		Eau-NMP (f).	
$\|D - mY\|$.	(e).	Ar.	H.	Ar.	H.	Ar.	H.
0	2	8	3	9	12	2	4
0,01	11	2	7	3	6	9	6
0,02	7	0	3	0	0	2	2
0,03	2	0	1	0	0	3	0
0,04	4	0	1	0	0	0	0
0,05	3	0	0	0	0	0	0
0,06	0	0	0	0	0	0	0
0,07	1	0	0	0	0	0	0

(*e*) $|D - mY|_c^{max} = 0,18$; 36 % environ des termes étant $\geq 0,06$.
(*f*) $|D - mY|_c^{max} = 0,13$; 25 % des termes étant $\geq 0,06$.

L'examen des résultats précédents montre qu'on a donc obtenu dans chaque famille de solvants mixtes une bien meilleure vérification de la relation (2) en séparant les amines aromatiques des amines hétérocycliques.

En conclusion, la corrélation des pK dans les solvants mixtes à l'aide du postulat d'activité de Grunwald et Winstein est valable si l'on considère que la fonction d'activité Y non seulement dépend du solvant, mais varie aussi avec les types de structures. Au contraire, si l'on considère, selon le point de vue de Grunwald, que Y est seulement fonction du solvant, la relation (2) n'est plus vérifiée rigoureusement; ainsi le postulat d'activité qui était vérifié dans les études des vitesses de solvolyse ne paraît pas avoir la généralité souhaitée.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) E. GRUNWALD et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 846.
(2) E. GRUNWALD et B. J. BERKOWITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4939.
(3) B. GUTBEZAHL et E. GRUNWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 559-565.
(4) H. P. MARSHALL et E. GRUNWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2000-2004.
(5) R. REYNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4597-4604.
(6) Dans ces milieux on a considéré en outre les pK des amines 12 et 13.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation des acides benzoïques substitués dans les mélanges eau-éthanol.* Note (*) de M. **Raymond Thuaire**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé les constantes d'ionisation d'acides benzoïques substitués dans les mélanges eau-éthanol par potentiométrie. Les résultats obtenus nous ont permis de vérifier la validité de la loi de Hammett dans ces milieux.

Les constantes de dissociation de certains acides benzoïques substitués dans les mélanges eau-éthanol ont été mesurées par W. L. Bright (1). Ces déterminations anciennes sont contestables à plusieurs titres : l'étalonnage est effectué dans l'eau, les valeurs données pour l'éthanol anhydre proviennent d'une extrapolation à concentration nulle en eau des valeurs obtenues dans les mélanges hydro-organiques.

Nous avons donc jugé utile de reprendre ces mesures par une méthode de titrage potentiométrique plus précise, méthode déjà décrite (2), utilisant une cellule galvanique comportant une électrode de verre et une électrode au calomel.

L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions tampons de pH définis par Bates (3) : mélanges d'acide acétique, d'acétate de sodium et de chlorure

Tableau I.

pK des acides benzoïques substitués dans les mélanges eau-éthanol.

	Alcool (%).						
Acides.	0 (5).	33,2.	52,0.	73,4.	85,4.	100.	σ (*).
Benzoïque	4,20	5,16	5,76	6,57	7,25	10,15	—
o-nitro	2,22	3,51	3,99	4,76	5,47	8,21	—
m-nitro	3,49	4,14	4,67	5,37	6,03	8,82	0,71
p-nitro	3,42	4,06	4,58	5,27	5,93	8,90	0,78
o-bromo	2,85	4,07	4,71	5,44	6,13	8,85	—
m-bromo	3,81	4,71	5,27	5,96	6,77	9,46	0,39
p-bromo	3,97	4,83	5,34	6,04	6,74	9,79	0,23
o-méthyl	3,91	5,16	5,82	6,58	7,26	10,16	—
m-méthyl	4,27	5,29	5,92	6,62	7,32	10,37	—0,07
p-méthyl	4,37	5,37	6,00	6,80	7,46	10,48	—0,17
o-chloro	2,91	4,14	4,78	5,53	6,17	9,01	—
m-chloro	3,83	4,78	5,37	6,03	6,67	9,61	0,37
p-chloro	3,98	4,83	5,38	6,10	6,62	9,75	0,23
o-méthoxy	4,08	5,19	5,83	6,58	7,21	10,09	—
m-méthoxy	4,09	5,06	5,72	6,48	7,14	10,13	0,11
p-méthoxy	4,47	5,45	6,09	6,88	7,59	10,55	—0,27
o-fluoro	3,27	4,54	5,25	5,99	6,69	9,69	—
m-fluoro	3,86	4,74	5,36	6,07	6,70	9,71	0,34
p-fluoro	4,14	4,95	5,55	6,27	6,98	9,90	0,06

(*) Constantes de substituants selon Hammett.

de sodium. Ces tampons conduisent à des résultats plus satisfaisants que les tampons acide salicylique-salicylate de lithium proposés par Gelsema [4] (la purification du salicylate de lithium est difficile, la conservation des solutions alcooliques est délicate).

Nos résultats sont groupés dans le tableau I. Les valeurs de pK sont liées à l'échelle molale des activités, les teneurs en éthanol sont exprimées en pourcentage en poids.

TABLEAU II.

Constantes de réaction pour les acides benzoïques substitués dans les mélanges eau-éthanol.

%.	ρ.	%.	ρ.
0	1	73,4	1,52
33,2	1,28	85,4	1,53
52,0	1,40	100,0	1,67

Le calcul des constantes de réaction ρ de la relation de Hammett, effectué par la méthode des moindres carrés, conduit aux résultats groupés dans le tableau II. On notera sur ce tableau un accroissement sensible de la constante de réaction avec la teneur en éthanol comme le laissent prévoir les calculs reposant sur l'utilisation d'un modèle électrostatique des interactions entre le substituant et le centre de réaction.

Il convient de signaler aussi que lors du passage de l'eau à l'éthanol, l'écart de chacun des acides par rapport à la droite de Hammett évolue de façon spécifique. L'effet de substituants ortho sur la dissociation de l'acide benzoïque ne semble dépendre que fort peu de la composition du solvant.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) W. L. BRIGHT et H. T. BRISCOE, *J. Phys. Chem.*, 37, 1933, p. 787.
(2) R. THUAIRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3944.
(3) R. G. BATES, M. PAABO et R. A. ROBINSON, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.
(4) W. J. GELSEMA, *Thèse*, Utrecht, 1964.
(5) G. KORTUM, W. VOGEL et K. ANDRUSSOV, *Dissociation constants of organic acids in aqueous solutions*, Butterworths, London, 1961.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,*
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Caractéristique d'un élément chauffant céramique pour four de haute température.* Note (*) de Mme **Michèle Faucher**, M. **René Rudelle** et Mme **Anne-Marie Anthony**, présentée par M. Maurice Letort.

On décrit un élément chauffant en oxyde réfractaire d'un type nouveau fonctionnant de façon très stable jusqu'à 2 500°K en atmosphère oxydante ou neutre.

On cherche depuis longtemps à réaliser des fours comportant des éléments chauffants en oxydes réfractaires susceptibles de fonctionner à haute température et en atmosphère oxydante [(1), (2)]. Les problèmes technologiques à résoudre sont liés aux caractéristiques mécaniques et électriques des oxydes envisagés. Leurs propriétés mécaniques obligent à éviter au matériau toute contrainte mécanique en cours de fonctionnement.

Les difficultés créées par les propriétés électriques sont nombreuses et les conditions de fonctionnement stable ont été examinées précédemment en détail (3). D'une part, la faible valeur de la conductivité électrique des oxydes aux basses et moyennes températures impose leur préchauffage jusqu'à 1700°K environ. D'autre part, leur résistivité diminuant très rapidement avec la température suivant la loi $\rho = \rho_0 \exp(A/T)$ avec $A > 0$, nous avons montré, pour un fonctionnement stable, qu'il était nécessaire d'insérer une impédance en série avec l'élément chauffant et de calorifuger ce dernier.

En effet, le courant total traversant l'élément chauffant étant fixé, la répartition des lignes de courant dans cet élément est homogène si la température de l'enceinte extérieure dépasse une valeur déterminée.

En raisonnant sur un petit élément de volume à température T situé à la surface de l'élément on trouve la condition de stabilité en exprimant qu'une variation de température aléatoire ΔT doit être suivie dans le temps d'une variation $\partial T/\partial t$ de signe contraire.

Compte tenu des échanges par rayonnement avec l'enceinte extérieure, à la température T_0, on trouve pour celle-ci la condition

$$T_0 > T\left(1 - \frac{4T}{A}\right)^{\frac{1}{4}}.$$

Ceci est automatiquement réalisé si l'on calorifuge correctement l'élément chauffant. Il n'en est pas ainsi si l'on chauffe par effet joule un barreau d'oxyde réfractaire à l'air libre. Le courant suit des trajets préférentiels et l'on assiste à des fusions locales. La condition (1) écarte la possibilité d'effectuer le préchauffage au moyen d'un chalumeau à gaz.

Enfin, autre conséquence de la diminution de ρ avec la température, la section de passage au niveau des amenées de courant relativement froides doit être plus large que la section au niveau de la partie à 2 500°K. Les résultats antérieurs [(1), (2)] proposaient la solution de baguettes ou de petits tubes en ThO_2 avec des embouts élargis en Y_2O_3 plus conducteur. La forme d'élément que nous avons adoptée est assez différente (*fig.* 1).

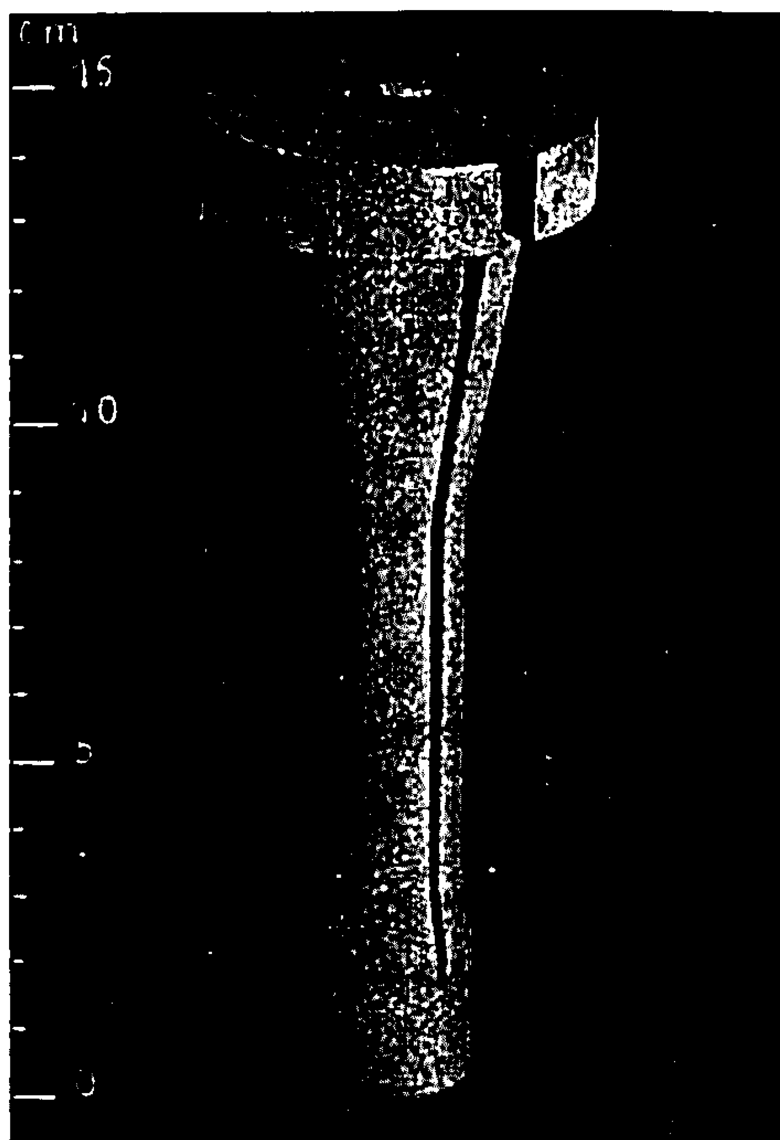


Fig. 1. — Élément chauffant en ZrO_2-3 % CaO.

Nous avons été guidés dans son choix par les conditions de fonctionnement citées ci-dessus.

L'élément est taillé dans la masse d'un barreau cylindrique en zircone stabilisée à la chaux. Il est percé de part en part d'un trou délimitant le diamètre de la chambre de travail. Dans sa partie utile, le barreau est fortement aminci, il s'élargit progressivement jusqu'à la partie supérieure comportant une large collerette. L'élément chauffant est fendu longitudinalement jusqu'à 25 mm de sa partie inférieure. Pour éliminer le risque de formation d'arc, la fente est plus large à sa partie supérieure. Les amenées de courant se font par deux plaques de platine collées sur les faces planes supérieures. Elles sont maintenues par deux blocs hémicylindriques en zircone. De cette manière, il ne subit aucune contrainte en cours de chauffage, son extrémité inférieure se dilatant librement. L'élément est suspendu par sa collerette dans un four de préchauffage en platine rhodié. Notons que l'enroulement de préchauffage est suffisamment éloigné de

l'élément chauffant pour ne pas être endommagé lorsque celui-ci est à 2 500°K.

Le fonctionnement d'un four renfermant un élément de ce type (*fig.* 2) impose un préchauffage jusqu'à 1700°K, température à laquelle l'élément peut commencer à fonctionner seul. La dissipation d'énergie électrique exige 12 A sous 140 V, pour un élément comportant une chambre de travail de diamètre 20 mm et de hauteur 50 mm, à la température uniforme

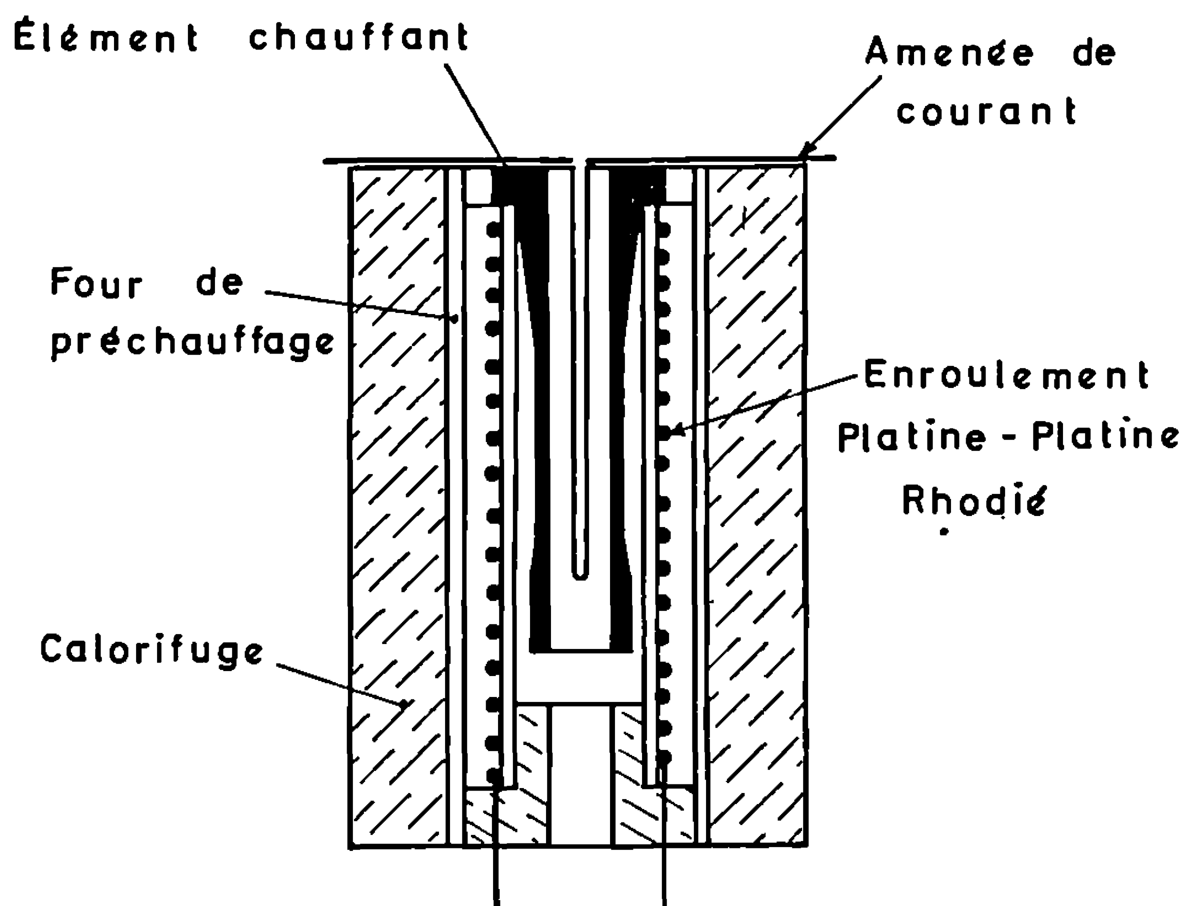


Fig. 2. — Schéma du four à élément chauffant en céramique.

de 2 500°K. La valeur assez faible de la tension est intéressante parce qu'elle évite la formation d'un arc en haut de l'élément chauffant, compte tenu de l'élargissement de la fente déjà mentionnée. Après de nombreuses expériences, l'élément chauffant et ses amenées de courant ont été retrouvés intacts.

L'élément chauffant décrit permet la réalisation d'un four de type nouveau, tant par sa conception (élément chauffant en oxyde réfractaire) que par ses performances (2 400°K en atmosphère oxydante ou neutre).

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) R. F. GELLER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 27, 1941, p. 555.
(2) E. ROTHWELL, *J. Se. Instr.*, 38, n° 5, 1961, p. 191.
(3) A. M. ANTHONY et M. FAUCHER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 444.

(*Laboratoire des Échanges thermiques, C. N. R. S., Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique des réactions acide (liquide) + base (solide) en réacteur à lit fixe.* Note (*) de MM. **Michel-L. Bernard**, **Max Auzanneau** et **Pierre Joulain**, présentée par M. Georges Chaudron.

On expose une interprétation théorique des vitesses des réactions hétérogènes : acide (liquide) + base (solide) en réacteur à lit fixe. Celle-ci permet de relier les domaines diffusionnel et cinétique, en donnant une expression générale de la vitesse valable également pour le domaine intermédiaire. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec l'équation générale.

Les travaux effectués précédemment au laboratoire sur l'étude des réactions acide-base en réacteur à lit fixe ont fait l'objet de Notes précédentes [(1), (2), (3)].

La réaction primaire entre l'acide et les substances organiques étudiées (amines, urée) est une réaction du type acide-base rapide et la réaction à l'interface peut se schématiser par le processus suivant :



$$\text{Acide} + \text{Base} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Sel} \xrightarrow{k_D} \text{Diffusion (puis décomposition).}$$

La réaction globale résulte de l'intervention de deux phénomènes simples qui agissent simultanément :



$$HNO_3 + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} BHNO_3 \xrightarrow{k_D} \text{Diffusion.}$$

On peut alors écrire la vitesse de la réaction globale en mole.cm^{-2}.s^{-1} de la façon suivante :

$$k_1 C^P_B C^P_{HNO_3} = k_{-1} C^P_{BHNO_3} + k_D C^P_{BHNO_3},$$

avec les conditions aux limites :

$$C^P_{HNO_3} = C^\infty_{HNO_3} - C^P_{BHNO_3} \qquad \text{et} \qquad C^\infty_{BHNO_3} = 0,$$

où C^P est la concentration à l'interface et C^∞ la concentration au sein du liquide, et

$$k_1 C^P_B (C^\infty_{HNO_3} - C^P_{BHNO_3}) = k_{-1} C^P_{BHNO_3} + k_D C^P_{BHNO_3},$$

d'où

$$C^P_{BHNO_3} = \frac{k_1 C^P_B C^\infty_{HNO_3}}{k_1 C^P_B + k_{-1} + k_D}.$$

Le flux de matière à l'interface Φ, qui n'est autre que la vitesse de transfert de masse N, peut se traduire par l'expression suivante :

$$\Phi = V_B \frac{\rho_B}{M_B} = k_D C^P_{BHNO_3} = N,$$

avec V_B, vitesse d'ablation (cm.s^{-1}); ρ_B, masse spécifique de B; M_B, masse molaire de B.

En remplaçant $C^{P}_{BHNO_3}$ par l'expression précédente, on obtient

$$V_B \frac{\rho_B}{M_B} = k_D \frac{k_1 C^P_B C^{\infty}_{HNO_3}}{k_1 C^P_B + k_{-1} + k_D}. \quad (1)$$

Cette équation générale peut se simplifier selon la valeur de k_D.

1° $k_D \ll k_1 C^P_B + k_{-1}$, ce qui entraîne

$$V_B \frac{\rho_B}{M_B} = k_D \frac{k_1 C^P_B C^{\infty}_{HNO_3}}{k_1 C^P_B + k_{-1}},$$

V_B est une fonction de k_D; la vitesse d'ablation est alors contrôlée par la diffusion.

2° $k_D \gg k_1 C^P_B + k_{-1}$, ce qui entraîne

$$V_B \frac{\rho_B}{M_B} = k_1 C^P_B C^{\infty}_{BHNO_3},$$

V_B est uniquement fonction des facteurs cinétiques. La vitesse d'ablation est alors cinétiquement contrôlée. Pour un système acide-base déterminé, c'est une constante si la pression et la température sont fixées.

Afin de soumettre la relation (1) à des essais de vérification, il est nécessaire d'exprimer k_D en fonction des nombres sans dimension caractérisques de l'écoulement.

La vitesse de transfert de masse N est donnée en écoulement turbulent, en combinant les mécanismes moléculaire et turbulent à l'état stable par

$$N = -(D + \varepsilon) \frac{dC}{dy},$$

avec D, coefficient de diffusion ($cm^2 . s^{-1}$); ε, diffusivité turbulente ($cm^2 . s^{-1}$); y, distance à l'interface (cm).

En explicitant ε à partir des équations de distribution des vitesses dans les trois couches définies par von Karman [(4), (5)], et en supposant le milieu continu et la conservation de la matière, la vitesse de transfert de masse N s'écrit

$$N_{BHNO_3} = N_{HNO_3} = \frac{0,2\, Q\, C_{BHNO_3}}{\text{Log}(1 + 5 Sc_{BHNO_3}) + Sc_{BHNO_3}} = k_D C_{BHNO_3},$$

avec Sc, nombre de Schmidt; Q, vitesse de frottement ($cm . s^{-1}$).

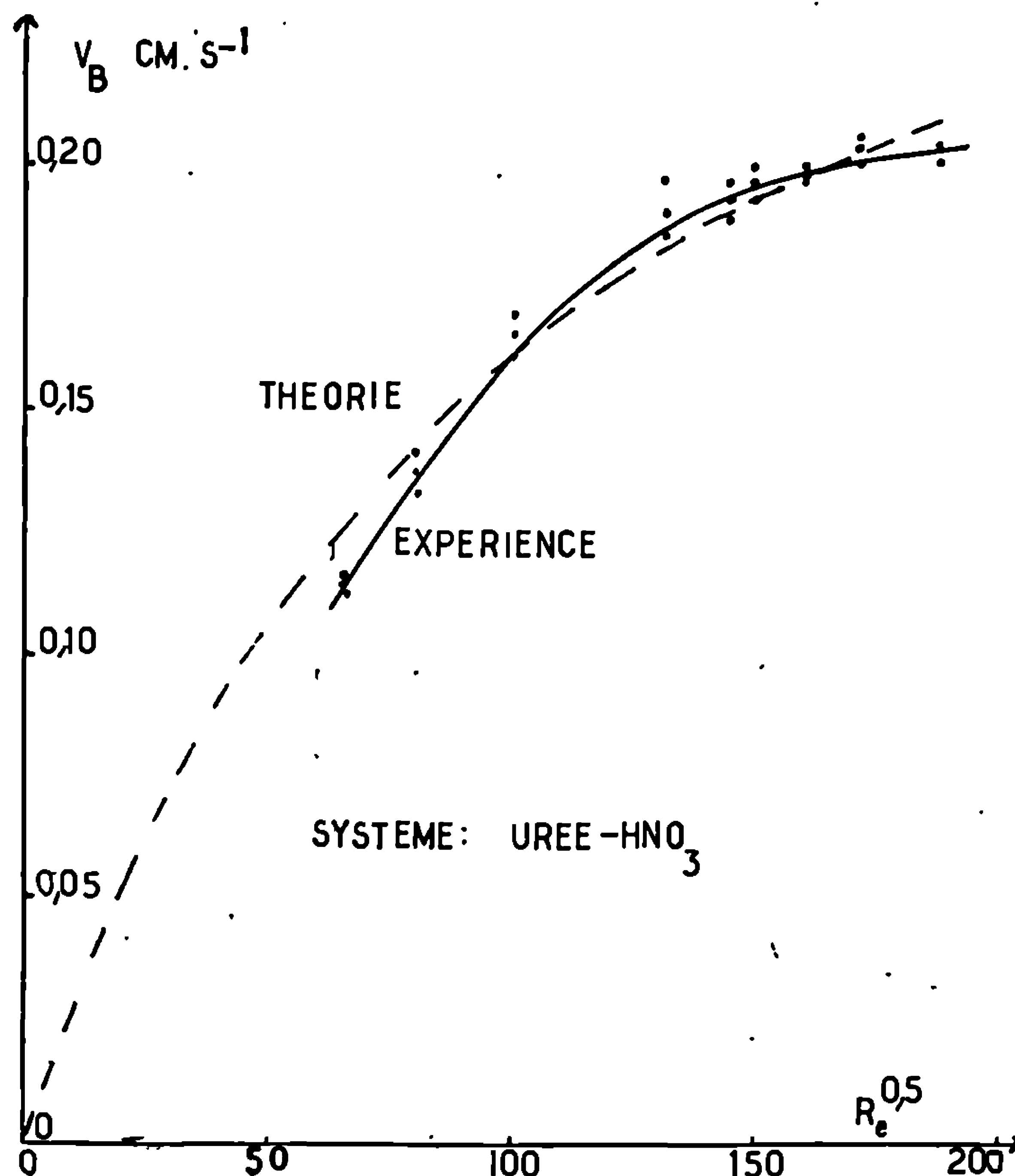
Par conséquent :

$$k_D = \frac{0,2\, Q}{\text{Log}(1 + 5 Sc_{BHNO_3}) + Sc_{BHNO_3}}.$$

Or pour un écoulement en canal découvert : $Q = 5 k_d Re^{0,8}$ (exposant de Reynolds fonction de l'appareillage), k_d est une constante dépendant de l'expérience.

L'expression de k_D est donc en canal découvert :

$$k_D = \frac{k_d Re^{0,8}}{\text{Log}(1 + 5 Sc_{BHNO_3}) + Sc_{BHNO_3}} = k Re^{0,8}.$$



La relation générale (1) ainsi explicitée :

$$V_B \frac{\rho_B}{M_B} = k\,\text{Re}^{0,5}\,\frac{k_1 C_B^s C_{HNO_3}^\infty}{k_1 C_B^s + k_{-1} + k\,\text{Re}^{0,5}}; \tag{2}$$

mise sous la forme transformée : $\text{Re}^{0,5}/V_B = A\,\text{Re}^{0,5} + B$, avec

$$B = \frac{\rho_B (k_1 C_B^s + k_{-1})}{M_B k k_1 C_B^s C_{HNO_3}^\infty}$$

et

$$A = \frac{\rho_B}{M_B k_1 C_B^s C_{HNO_3}^\infty}$$

est vérifiée par l'ensemble des résultats expérimentaux concernant le système acide-base : urée + acide nitrique (à une pression de 1 bar et à une température d'interface de 86°C) (*fig.* 1).

Elle prend une forme simple dans les deux cas limites envisagés précédemment :

— Cas des faibles nombres de Reynolds :

$$k_D \ll k_1 C_B^s + k_{-1}$$

(vitesse d'ablation contrôlée par la diffusion).

La relation (1) devient

$$V_B \frac{\rho_B}{M_B} = k \, \mathrm{Re}^{0,5} \frac{k_1 C_B^p C_{HNO_3}^{\infty}}{k_1 C_B^p + k_{-1}}.$$

— Cas des nombres de Reynolds élevés :

$$k_D \gg k_1 C_B^p + k_{-1}$$

(vitesse d'ablation contrôlée par la réaction de surface).

La relation (1) devient

$$V_B \frac{\rho_B}{M_B} = k_1 C_B^p C_{HNO_3}^{\infty}.$$

En conclusion, la théorie exposée est en parfait accord avec les résultats expérimentaux obtenus. Elle permet de relier en une seule expression générale les domaines diffusionnel, intermédiaire et cinétique.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) M. L. BERNARD, M. AUZANNEAU et P. JOULAIN, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1754.

(2) M. L. BERNARD, M. AUZANNEAU et P. JOULAIN, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1837.

(3) M. L. BERNARD, P. JOULAIN et M. AUZANNEAU, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 269.

(4) T. VON KARMAN, *Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs*, 61, 1939, p. 705.

(5) J. MARANGOZIS, O. TRASS et A. J. JOHNSON, *Can. J. Chem. Eng.*, 41, (5), 1963, p. 195.

(*Laboratoire de Cinétique chimique, Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

PHOTOCHIMIE. — *Photooxydation sensibilisée par des colorants, de l'aniline en solution.* Note (*) de MM. **Bernard Pouyet** et **Roger Chapelon**, présentée par M. Georges Champetier.

Les solutions d'aniline s'oxydent sous l'influence de lumière ($\lambda > 5100$ Å) en présence de colorants (éosine, érythrosine, rose bengale) et d'oxygène moléculaire. Cette action peut être interprétée comme l'action de l'oxygène à l'état excité électroniquement (état singulet $^1O_2^*$). Ce mécanisme confirmé par l'emploi d'un compétiteur semble toutefois n'être pas le seul en cause : une hypothèse est présentée à ce sujet.

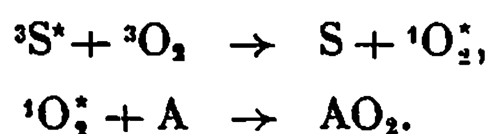
L'aniline en solution dans l'alcool, saturée d'oxygène ne subit aucune dégradation importante sous l'action de lumière dont la longueur d'onde est supérieure à 5100 Å. Au contraire, la présence dans cette solution de faibles quantités de colorants (éosine, érythrosine ou rose bengale) provoque, dans les mêmes conditions que précédemment, une oxydation de l'aniline qui se traduit par l'apparition d'une coloration rouge brun.

Cette coloration est provoquée par la formation de produits à structure quinonique dont la concentration peut être repérée par la mesure de la densité optique de la solution à 3 500 Å.

La réaction qui se produit ne peut pas être provoquée par une activation directe des molécules d'aniline par la lumière, suivie d'une action de ces espèces activées sur l'oxygène. En effet, la lumière excitatrice n'est pas assez énergétique pour justifier une telle activation. Seul le colorant absorbe de la lumière et nous savons que celle-ci est nécessaire pour obtenir le phénomène d'oxydation.

Aussi l'hypothèse de Kautsky [1] selon laquelle les réactions de ce type ont lieu par l'intermédiaire de l'oxygène excité électroniquement a-t-elle été envisagée.

Le mécanisme proposé est le suivant :



$$^3S^* + {}^3O_2 \rightarrow S + {}^1O_2^*,$$
$$^1O_2^* + A \rightarrow AO_2.$$

Le colorant sensibilisateur à l'état excité triplet ($^3S^*$) conduit à l'oxygène excité singulet, lequel réagit sur le substrat pour donner les produits d'oxydation.

Il semble donc que dans le cas de l'aniline, ce mécanisme puisse s'appliquer, la densité optique de la solution à 3 500 Å étant sensiblement multipliée par 4 par action de la lumière pendant quelques minutes (lampe à incandescence 250 W à faisceau dirigé + filtre « Schott », type OG_1).

C'est dans le but de confirmer cette hypothèse que l'emploi d'un compétiteur pour l'oxygène singulet, a été envisagé : le corps choisi est le tétraméthyléthylène. Cet alcène possède en effet la propriété de réagir sur l'oxygène singulet comme l'ont montré Foote et Wexler [2] et de nombreux autres auteurs [[3], [4]].

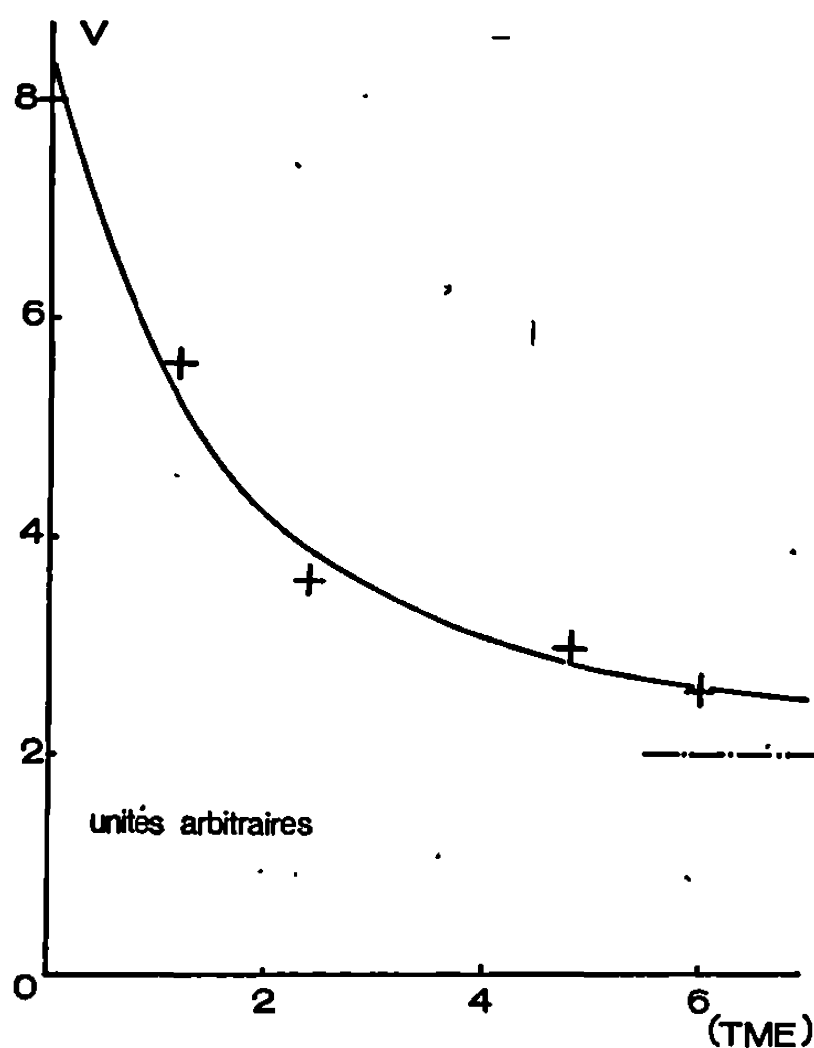
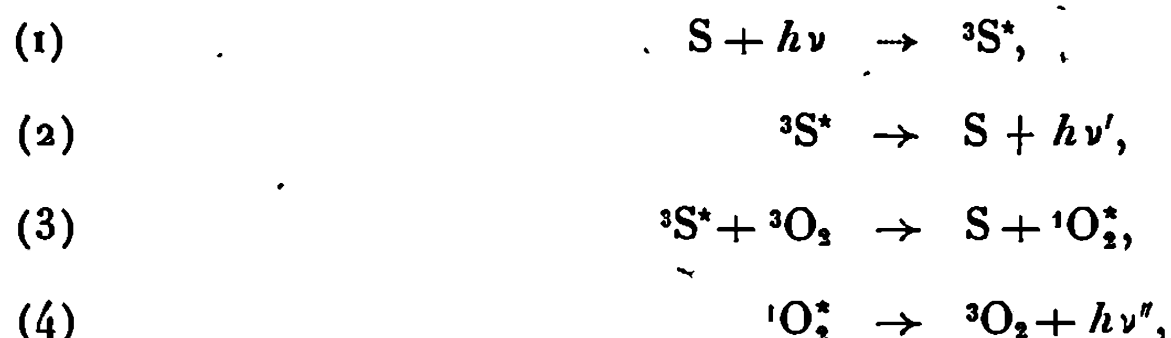


Fig. 1. — Densité optique après irradiation en fonction de la concentration en tétraméthyléthylène (TME).

Mis en solution avec l'aniline et le colorant, la seule possibilité de réaction de ce corps est celle avec l'oxygène singulet formé par l'intermédiaire du colorant; en effet, toute excitation directe du tétraméthyléthylène par la lumière est impossible, pour les mêmes raisons d'ordre énergétique que précédemment.

L'adjonction de tétraméthyléthylène dans les solutions d'aniline en présence de colorant, provoque une diminution du phénomène d'oxydation de l'aniline. Les deux corps sont donc en compétition pour réagir avec l'oxygène singulet, ce qui confirme l'hypothèse émise précédemment. Les réactions seraient les suivantes :



(1) $$S + h\nu \rightarrow {}^3S^*,$$

(2) $${}^3S^* \rightarrow S + h\nu',$$

(3) $${}^3S^* + {}^3O_2 \rightarrow S + {}^1O_2^*,$$

(4) $${}^1O_2^* \rightarrow {}^3O_2 + h\nu'',$$



$$
\begin{aligned}
&(5) \qquad \mathrm{TME} + {}^1\mathrm{O}_2^* \rightarrow (\mathrm{TME\,O_2}),\\
&(6) \qquad \mathrm{A} + {}^1\mathrm{O}_2^* \rightarrow \mathrm{AO_2},
\end{aligned}
$$

en notant TME le tétraméthyléthylène.

Ce qui permet d'écrire lorsque l'état stationnaire est atteint :

$$
\mathrm{K_1\,(S) = K_2\,({}^3S^*) + K_3\,({}^3S^*)\,({}^3O_2)},
$$

$$
\mathrm{K_3\,({}^3S^*)\,({}^3O_2) = K_4\,({}^1O_2^*) + K_5\,(TME)\,({}^1O_2^*) + K_6\,(A)\,({}^1O_2^*)}.
$$

D'où

$$
\mathrm{({}^3S^*) = \frac{K_1\,(S)}{K_2 + K_3\,({}^3O_2)} = Cte.}
$$

On peut donc écrire

$$
\mathrm{K_3\,({}^3S^*)\,({}^3O_2) = Cte = K.}
$$

Or

$$
\mathrm{{}^1O_2^* = \frac{K_3\,({}^3S^*)\,({}^3O_2)}{K_4 + K_5\,(TME) + K_6\,(A)} = \frac{K}{K_4 + K_5\,(TME) + K_6\,(A)}}.
$$

Donc

$$
\frac{d(\mathrm{AO_2})}{dt} = \mathrm{K_6\,({}^1O_2^*)\,(A) = \frac{K\,K_6\,(A)}{K_4 + K_5\,(TME) + K_6\,(A)}},
$$

$$
\frac{1}{\dfrac{d(\mathrm{AO_2})}{dt}}\;\mathrm{\frac{K_4 + K_5\,(TME) + K_6\,(A)}{K.K_6\,(A)} = \frac{K_4}{K.K_6\,(A)} + \frac{K_5\,(TME)}{K.K_6\,(A)} + \frac{1}{K}}.
$$

Soit

$$
\boxed{\frac{1}{\mathrm{V}} = \alpha\,.\,(\mathrm{TME}) + \beta.}
$$

Les mesures de densité optique qui permettent de repérer les concentrations en produits d'oxydation, montrent qu'il y a effectivement diminution du phénomène d'oxydation lorsqu'on introduit du tétraméthyléthylène dans la solution. Ceci prouve qu'il y a compétition entre ce corps et l'aniline, probablement pour la réaction avec l'oxygène singulet. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1.

On constate que la réaction n'est pas complètement empêchée, même lorsque la concentration en tétraméthyléthylène devient grande. Il reste toujours une coloration résiduelle qui est probablement due à la formation des produits d'oxydation par une voie différente de celle décrite ci-dessus.

En tenant compte de cette valeur résiduelle de la vitesse, et en traçant la courbe représentative de

$$
\frac{1}{\mathrm{V_{mesurée} - V_{résiduelle}}} = f(\mathrm{TME}),
$$

on obtient une droite, ce qui confirme le calcul fait sur les réactions (1) à (6) (*fig.* 2).

La réaction envisagée serait donc, en partie due à l'action de l'oxygène singulet (environ 75 % des produits formés) et en partie due à un autre

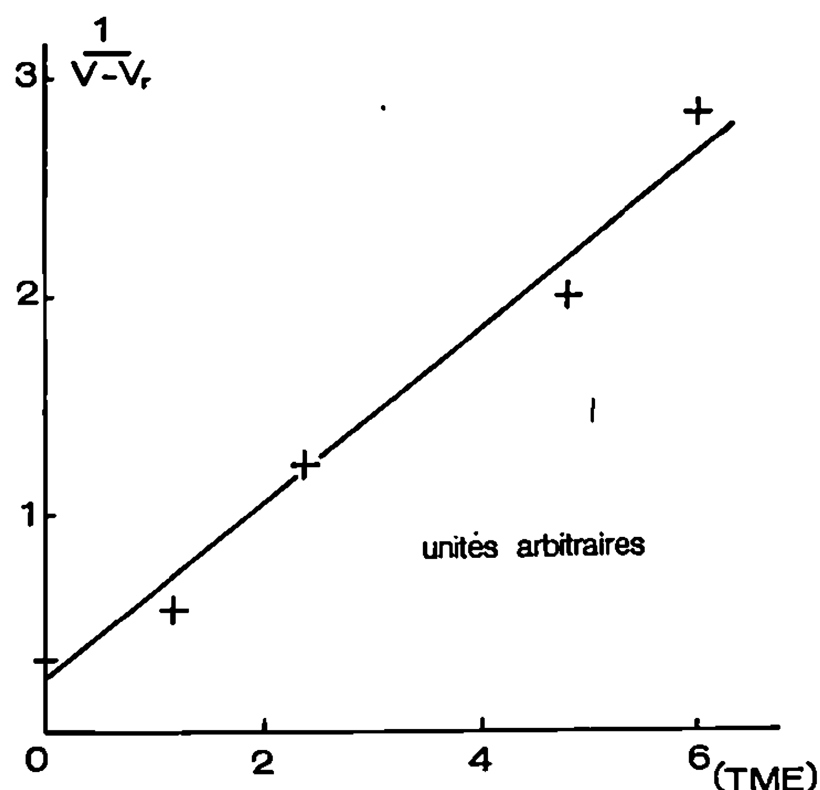


Fig. 2.

mécanisme. Ce deuxième mécanisme, lié à la présence de colorant, pourrait éventuellement être une attaque du substrat par le sensibilisateur à l'état excité :



$$^3S^* + A \rightarrow ((A))^* \xrightarrow{O_2} AO_2$$

l'espèce représentée par $((A))^*$ n'étant pas l'aniline à l'état excité électroniquement, mais peut-être un radical chargé. Ce mécanisme serait peut-être voisin de ce qu'ont trouvé certains auteurs sur d'autres systèmes colorant-substrat [(5), (6)].

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) H. KAUTSKY, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 1939, p. 216.
(2) C. S. FOOTE et S. WEXLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3880.
(3) T. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 13, 1966, p. 88.
(4) K. R. KOPECKY et H. J. REICH, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 2265.
(5) H. E. A. KRAMER, Communication privée.
(6) M. KOIZUMI et A. WATANABE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 1955, p. 136-140.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Photochimie,*
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
Villeurbanne, Rhône.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la préparation de monocristaux de fer de haute pureté.* Note (*) de M. **Alain Serreau**, Mme **Jacqueline Rzepski** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

On décrit une méthode, dérivée de celle de J. Talbot ([1]) permettant la préparation de monocristaux de fer de haute pureté. L'échantillon, préalablement carburé, subit un traitement d'écrouissage critique par traction suivi de recuit et le monocristal obtenu est décarburé par recuit sous hydrogène.

La préparation de monocristaux de fer s'effectue en général par la méthode d'écrouissage critique et recuit. Cependant cette méthode échoue quand elle est appliquée à du fer pur, en raison de la grande facilité avec laquelle les dislocations se réarrangent dans ce métal, ce qui élimine la force motrice nécessaire à la recristallisation ([1]). Il est possible [([1]), ([2])] de favoriser la recristallisation en introduisant une certaine quantité d'impuretés interstitielles qui est éliminée à la fin du traitement. La méthode que nous avons mise au point est basée sur celle de J. Talbot à laquelle nous avons apporté deux modifications : d'une part, afin d'obtenir d'une façon reproductible une tôle à grains fins, nous effectuons une série de traitements mécaniques et thermiques préliminaires et, d'autre part, tous les traitements thermiques sont effectués sous vide pour mieux contrôler la teneur en carbone.

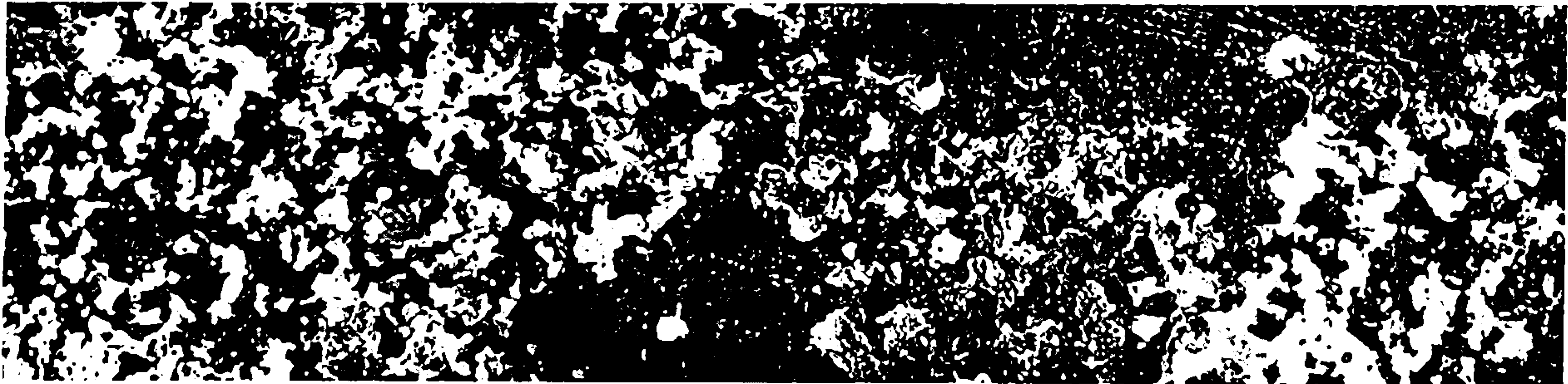
Nous avons préparé des monocristaux à partir de deux qualités de fer : un fer de titre 99,98 % (fer O. H. purifié par fusion sous hydrogène) et un fer de haute pureté traité par zone fondue, de titre voisin de 99,999 %.

L'échantillon (en général un morceau de lingot de 1,5 cm de long) est carburé jusqu'à une teneur voisine de 100.10^{-6} en poids par recuit de 1 h à 1000°C sous pression réduite de méthane. La carburation est suivie d'un recuit d'homogénéisation de 48 h à 950°C sous vide.

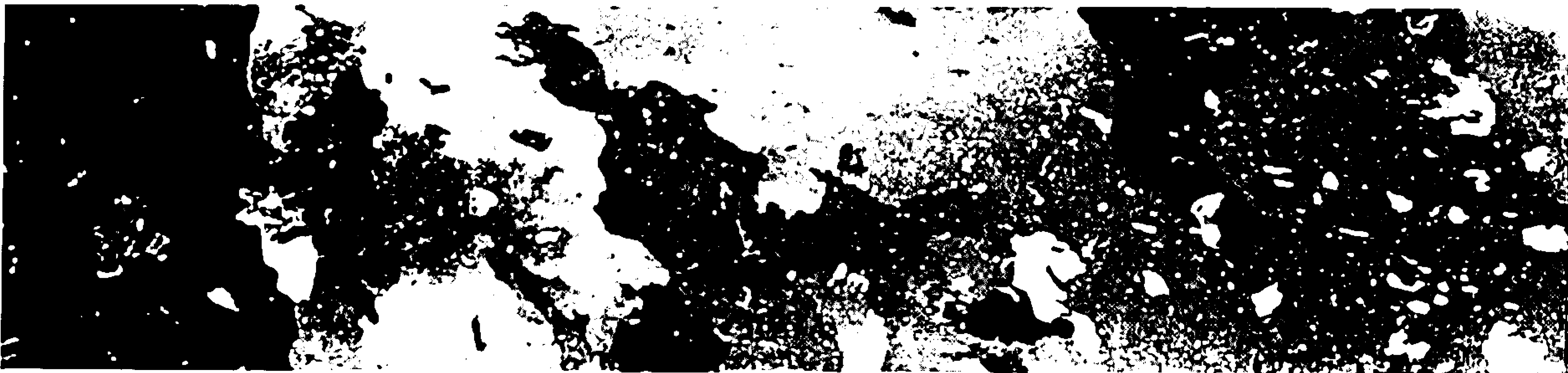
On réalise d'abord un traitement préliminaire de recristallisation, destiné à uniformiser la structure, en effectuant un laminage unidirectionnel à un taux de réduction d'épaisseur de 50 % suivi d'un recuit sous vide de 1 h à 800°C. Pour obtenir une structure à grains fins convenant à l'écrouissage critique, l'échantillon est ensuite laminé de 95 % par passes alternées dans

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

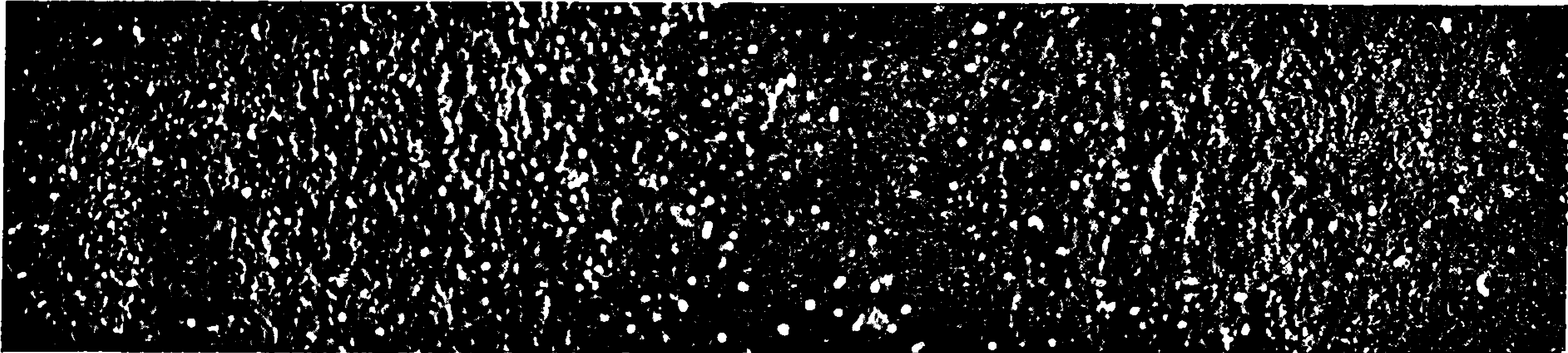
Fig. 1. — Éprouvettes de fer après écrouissage critique et recuit en translation sous vide. Attaque au nital.
(*a*) Fer contenant 10.10^{-6} de carbone,
(*b*) » » 25 » »
(*c*) » » 100 » »
(*d*) » » 150 » »



(*a*)



(*b*)



(*c*)



(*d*)

Fig. 1

deux directions perpendiculaires. La tôle laminée est recuite sous vide à 1000°C pendant 30 mn et refroidie rapidement. Nous obtenons par ce traitement une tôle carburée de 35/100 de millimètre d'épaisseur à petits grains imparfaits (environ 100 grains/mm²).

Des éprouvettes rectangulaires sont découpées dans la tôle carburée, puis écrouies par traction à une vitesse moyenne de $3.10^{-4}\,s^{-1}$. Dans ces conditions, on voit apparaître une bande de Piobert-Lüders. Pour avoir une déformation homogène, nous attendons que la bande de Piobert-Lüders traverse entièrement l'échantillon. Les résultats de recristallisation montrent que l'écrouissage ainsi obtenu est très proche de l'écrouissage critique. Selon les éprouvettes, la déformation varie entre 2,5 et 3,5 %.

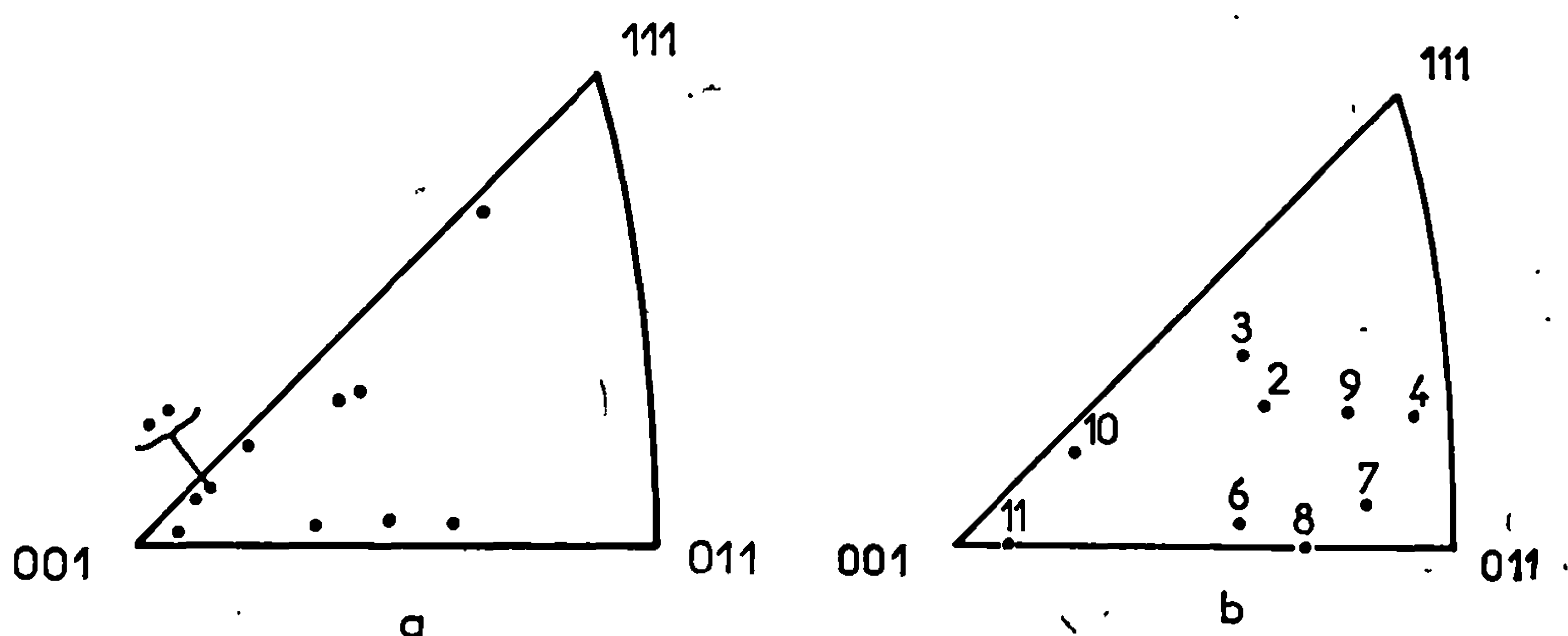


Fig. 2. — Orientations des plans de surface (*a*) et des directions d'allongement (*b*) de monocristaux de fer O. H. purifié préparés par écrouissage critique et recuit.

Après l'écrouissage critique les parties de l'éprouvette serrées dans les mordaches sont découpées à la scie électrolytique afin d'éviter des germinations parasites. L'éprouvette est ensuite recuite dans une installation avec four mobile à gradient de température. Le four est amené sur l'échantillon à la vitesse de 1 cm/h. La zone chaude du four est réglée à 870°C et le gradient de température est de 60°C/cm.

Les monocristaux ainsi préparés sont décarburés par un recuit de 4 jours à 870°C sous hydrogène purifié par passage à travers une valve au palladium.

Nous avons effectué, dans le cas du fer O. H. purifié, une série d'essais permettant de préciser l'influence de la teneur en carbone sur le résultat final (*fig.* 1). Si l'on n'ajoute pas de carbone au fer, les cristaux obtenus sont petits (50 grains/mm²) et polygonisés. Si la quantité de carbone ajoutée est faible (entre 25 et 50.10^{-6}), les cristaux obtenus sont gros (> 1 cm²) mais leur forme est très irrégulière et ils contiennent un grand nombre de cristaux insulaires. L'expérience montre que si la teneur en carbone est

voisine de 70 à 100.10^{-6}, on obtient des monocristaux. Si l'on ajoute 150.10^{-6} de carbone, on obtient des cristaux de forme régulière mais dont la surface ne dépasse pas 1 cm^2. Ceci peut s'expliquer par le fait que pour cette concentration on se trouve, à la température de recuit, dans le domaine biphasé $\alpha + \gamma$ du diagramme d'équilibre.

En ce qui concerne le fer de zone fondue, nous avons obtenu des résultats analogues. Pour une concentration en carbone supérieure à 100.10^{-6}, les cristaux préparés sont de taille inférieure à 1 cm^2. Une teneur en carbone de 60.10^{-6} permet d'obtenir des cristaux de taille supérieure au centimètre carré.

Dans les conditions décrites, nous avons obtenu dans 100 % des cas des cristaux de taille suffisamment grande pour permettre le découpage d'éprouvettes de traction de 20×5 mm^2, et dans 40 % des cas des plaquettes entièrement monocristallines de dimensions atteignant 7×1 cm^2. La figure 2 donne les orientations des plans de surface et des directions d'allongement d'une série de monocristaux de fer O. H. purifié ainsi préparés.

L'analyse du carbone après le recuit final sous hydrogène montre que, dans la limite de précision des dosages, la teneur en carbone des monocristaux est égale à la teneur initiale (7 à 10.10^{-6}). La méthode de diffraction de rayons X de Guinier-Tennevin nous a permis de contrôler la perfection cristalline des monocristaux après décarburation. La largeur de la raie observée correspond à une désorientation de 3′ pour un cristal de 1 cm de long.

Nous nous proposons d'étudier la déformation des monocristaux ainsi préparés afin de déterminer l'influence de la teneur en impuretés sur les propriétés mécaniques.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) J. Talbot, C. de Beaulieu et G. Chaudron, *Rev. Métal.*, 51, n° 12, 1954, p. 839.
(2) Hsun Hu et H. H. Podgurski, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1113.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la teneur en carbone sur le comportement de la ferrite δ au cours d'un refroidissement rapide.* Note (*) de MM. **Bernard Champin** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'un traitement de trempe, une ferrite δ binaire pure subit une transformation nulle ou totale suivant sa teneur en élément d'alliage [(1), (2), (3)]. La présence d'impuretés interstitielles et, en particulier, de carbone fait apparaître des transformations partielles. Ces dernières peuvent s'interpréter en faisant intervenir, d'une part la ségrégation intergranulaire du carbone et, d'autre part, la diffusion très rapide du carbone, même au cours d'une trempe.

Par définition [(1), (2)], une ferrite binaire de type I présente une structure purement austénitique dans un certain domaine de températures. Cette propriété subsiste si l'on ajoute du carbone à l'alliage : la ferrite reste de

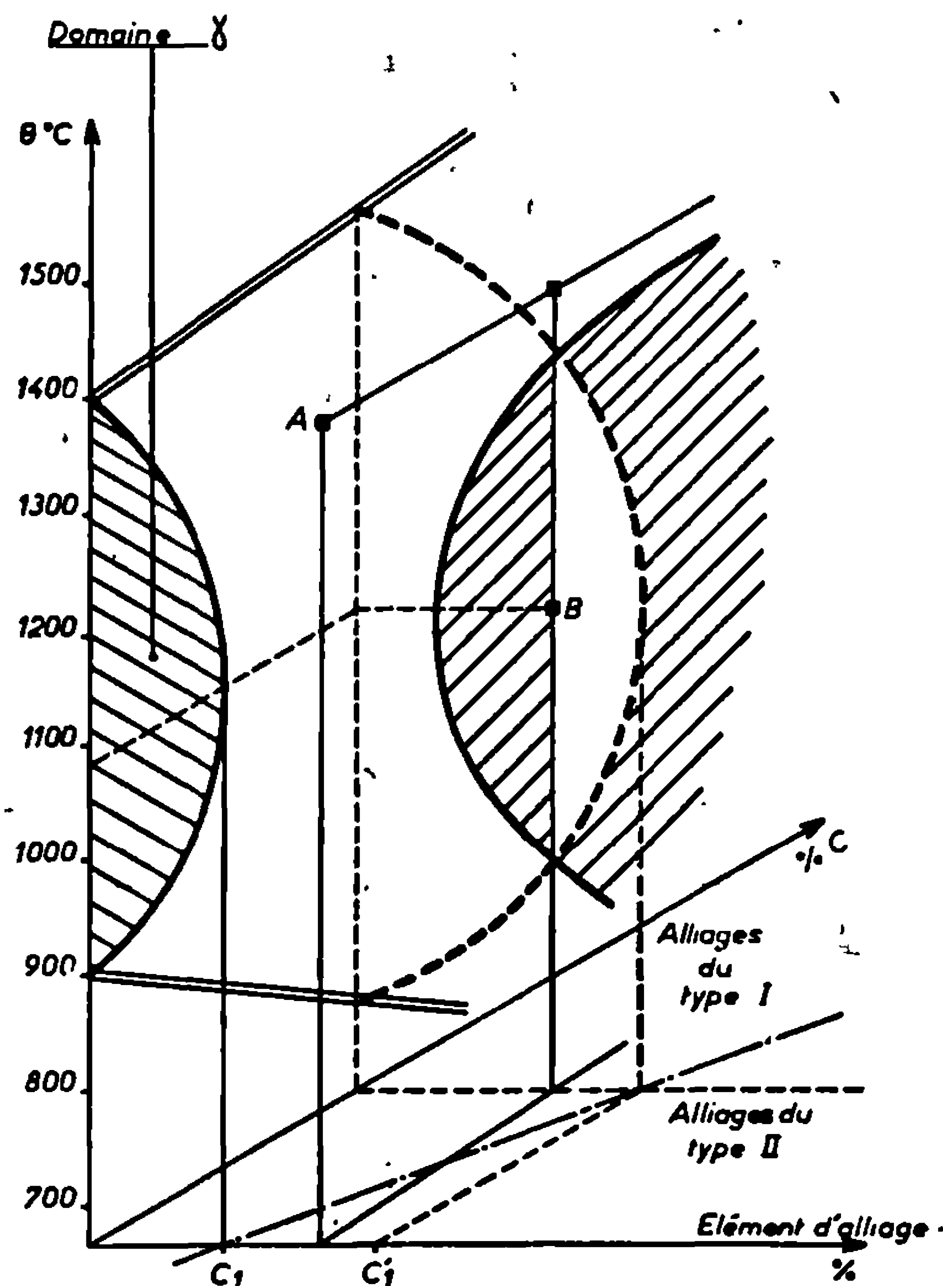


Fig. 1. — Diagramme ternaire fer-carbone-élément d'alliage M.
La section par un plan à M constant montre l'influence de la décarburation.

type I. Dans tous les cas, les ferrites δ de ce type se transforment au cours d'une trempe rapide. Nous avons montré précédemment que, selon la teneur en carbone, la structure obtenue est, soit une ferrite équiaxe, soit une martensite massive [(1), (3)].

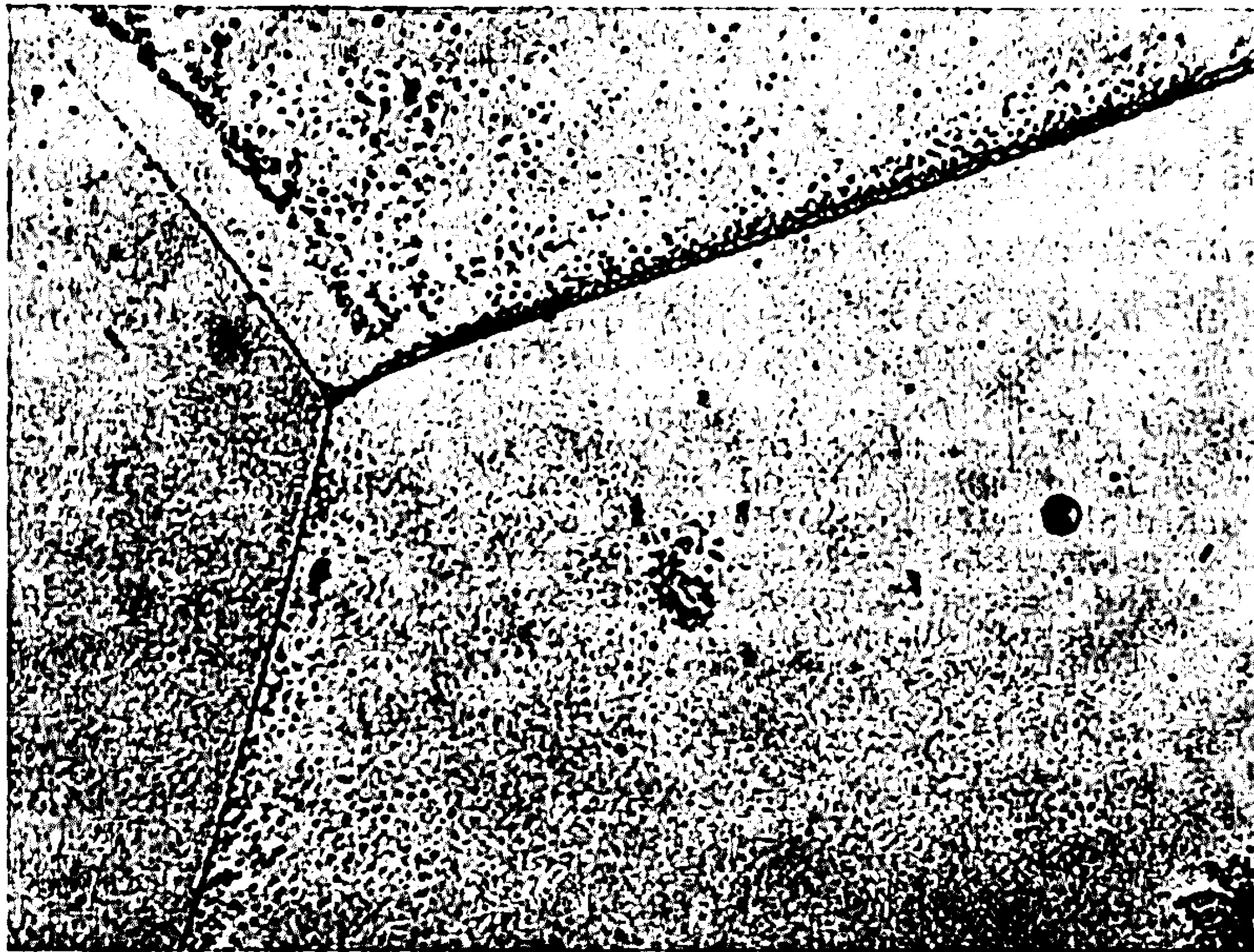


Fig. 2. — Alliage de type II. Précipités aux joints de grains.
Alliage Fe-Cr : 11,5 % Cr, 40.10^{-4} % C.
Trempé à partir de 1200°C. (G×780.)



Fig. 3. — Alliage de type II. Transformation partielle.
Alliage Fe-Cr : 12 % Cr, 100.10^{-4} % C.
Trempé à partir de 1400°C. (G×400.)

Au contraire, la structure d'une ferrite de type II n'est jamais purement austénitique, mais seulement austéno-ferritique dans un certain intervalle de températures. Une telle ferrite ne se transforme pas au cours d'une trempe même relativement lente (trempe à l'air par exemple) [(1), (2)].

Soient C_1 et C'_1 les teneurs en éléments d'addition séparant les alliages binaires de types I et II, respectivement purs et légèrement chargés en carbone : ce dernier élément étant gammagène, C'_1 est supérieur à C_1 (*fig.* 1). Il en résulte qu'une ferrite de teneur comprise entre C_1 et C'_1 pourra être de type I ou II selon qu'elle sera plus ou moins riche en carbone.

Les alliages pauvres en carbone ont un comportement analogue à celui des ferrites binaires pures. Cependant, le carbone mis en solution à haute température précipite, au cours du refroidissement, à l'intérieur de la ferrite



Fig. 4. — Alliage de type I. Transformation partielle.
Alliage Fe-Cr : 10,7 % Cr, 80.10^{-4} % C.
Trempé à partir de 1400°C. (G × 400.)

hypertrempée, en un fin semis de carbures. Cette structure est bien visible sur la figure 2 où l'on remarque une accumulation de précipités au voisinage des joints de grains : ce phénomène tend à prouver l'intervention d'une ségrégation intergranulaire d'impuretés analogue à celles déjà maintes fois signalées [(4), (5), (6)].

On conçoit ainsi que dans une ferrite de type II, la ségrégation intergranulaire de carbone puisse transformer la ferrite voisine des joints en une ferrite de type I : au cours d'une trempe, les zones correspondantes vont se transformer en aiguilles d'austénite donnant naissance à une structure martensitique (*fig.* 3). On observe également qu'au voisinage des zones transformées, la densité des carbures dans la ferrite diminue. Il y a lieu de penser que ce phénomène est dû au drainage du carbone provoqué par l'austénite voisine, dès que cette dernière est formée, du fait des solubilités très différentes en impuretés des phases en présence.

Quoique pouvant être très rapide ([7]), cette diffusion n'affecte que la faible portion de ferrite proche du joint δ-γ du fait de la vitesse élevée de refroidissement.

Cette hypothèse est confirmée par la suppression totale de toute transformation intergranulaire dans une ferrite δ que nous avons pu tremper très rapidement, grâce à un dispositif à très faible inertie thermique conçu spécialement (le métal trempé se présentant sous la forme d'un fil).

Prenons maintenant le cas d'une ferrite de type I plus ou moins carburée, qui serait de type II en l'absence de carbone. Trempée très rapidement à partir du domaine δ, une telle ferrite se transforme en totalité. Par contre, si le refroidissement est plus lent, les germes d'austénite apparus drainent le carbone, de sorte que dans leur voisinage immédiat la ferrite peut devenir de type II : la transformation en austénite s'arrête alors. On obtient des zones martensitiques, sous forme d'aiguilles semblables aux précédentes, mais aussi sous forme d'amas arrondis occupant le centre des grains (*fig.* 4). Il est curieux de constater que pour un tel alliage, un refroidissement plus rapide, en entravant le phénomène de drainage du carbone par diffusion, entraîne une transformation plus complète.

Ainsi la transformation partielle apparaît essentiellement par un mécanisme de diffusion du carbone, de la ferrite vers l'austénite, les zones transformées les premières attirant le carbone des zones restées ferritiques. Ce transport peut amener le changement de type de la ferrite immédiatement voisine du joint δ-γ, ce qui explique la ferrite hypertrempée d'un alliage de type I et les aiguilles martensitiques d'un alliage de type II. Dans ce dernier cas l'adsorption intragranulaire du carbone peut expliquer l'amorçage de la transformation le long des joints de grains ferritiques.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

([1]) B. Champin et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.* (à paraître).
([2]) M. Lacoude et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 805.
([3]) B. Champin et C. Goux, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 289.
([4]) J. H. Westbrook, *Metallurgical Rev.*, 9, 1964, p. 415.
([5]) P. Coulomb, *Thèse*, Paris, 1960.
([6]) G. Lagerberg et A. Josefsson, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 236.
([7]) R. Castro et R. Tricot, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 59, 1962, p. 587.

(*Département de Métallurgie,*
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Loire.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Applications de l'effet Mössbauer à l'étude de la cellulose.* Note (*) de Mme **Michaela Ianakieva**, MM. **Jean-Pierre Quiles**, **Marcel Chêne**, **Tcviatko Christov**, **Raymond Chevalier** et **Michel Belakhovsky**, présentée par M. Georges Champetier.

L'énergie des photons émis lors de la désexcitation d'un noyau est inférieure à la différence d'énergie des niveaux entre lesquels se fait la transition; une partie de cette énergie est en effet communiquée au noyau sous forme d'énergie cinétique de recul.

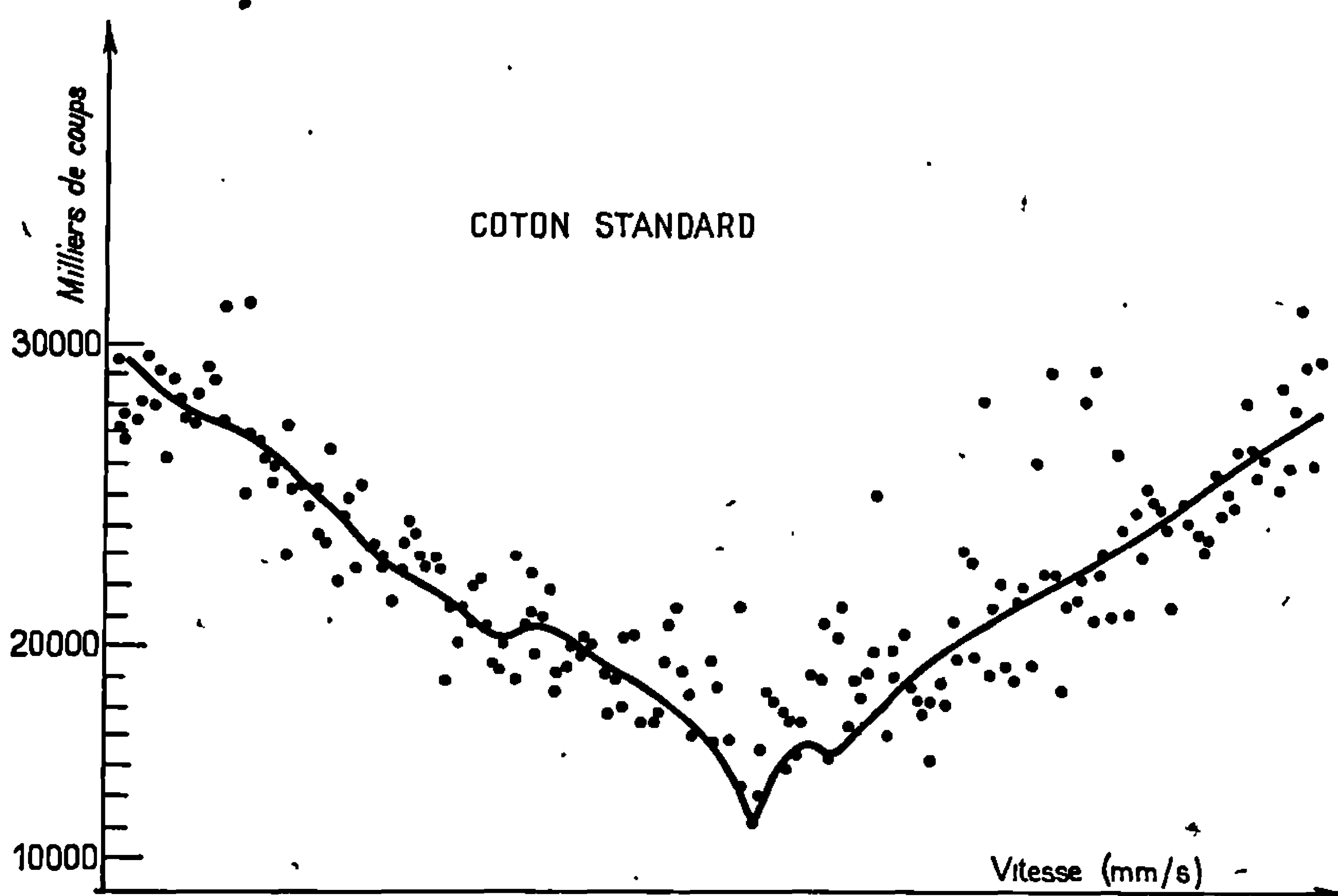


Fig. 1. — Coton standard.

Le caractère fondamental de l'effet Mössbauer est de communiquer intégralement à une fraction des photons γ l'énergie de transition exacte; en emprisonnant le noyau émetteur dans un réseau cristallin, le cristal recule en effet dans son ensemble et l'énergie qui lui est transmise devient négligeable.

La cellule étant un polymère naturel formé de zones d'ordre élevé, nous avons appliqué ce phénomène à l'étude de la cristallinité de cette substance.

Conditions expérimentales. — L'application de l'effet Mössbauer à la cellulose nécessiterait l'étude de la fixation du fer sur cette substance. Les résultats obtenus ([1]) ont montré que la rétention du fer sous forme ionique dépendait des conditions opératoires : pH, concentration de la solution de fer et taux d'échange d'ions de la cellulose.

Nous nous sommes placés dans les conditions les plus favorables pour améliorer la rétention du fer sous forme ionique et obtenir ainsi un effet Mössbauer suffisant.

L'appareillage comprend une source émettrice γ monochromatique (diffusion de ^{57}Co dans un réseau de chrome) solidaire d'un vibreur animé d'un mouvement parabolique alternatif; l'analyse des spectres se fait à l'aide d'un sélecteur multicanaux.

Résultats. — Le premier échantillon de coton standard sur lequel on a fixé du fer naturel a donné un effet peu marqué (*fig.* 1), ce qui

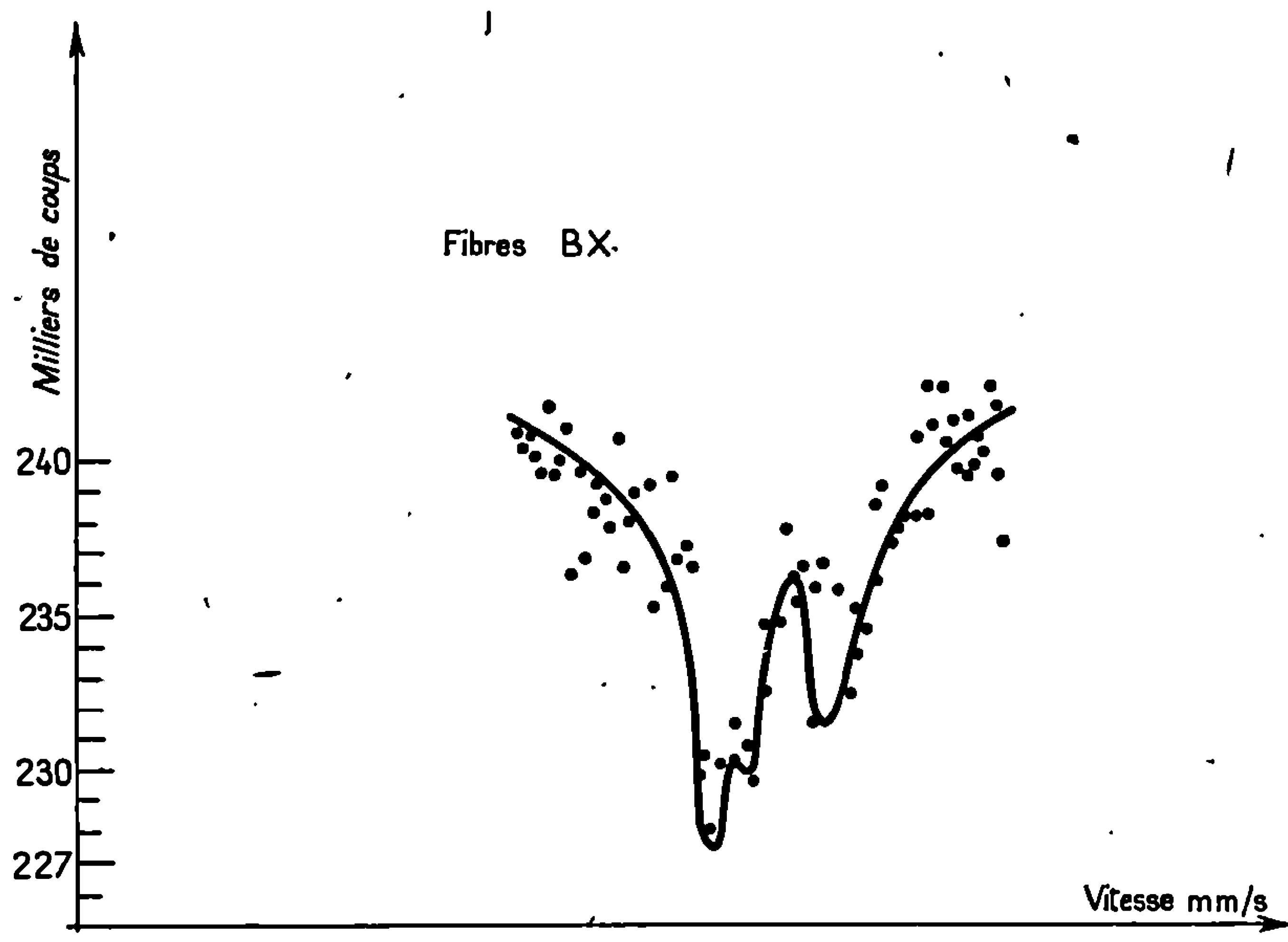


Fig. 2.

nous a amenés à fixer directement du ^{57}Fe sur fibres BX (sous forme Fe_2O_3).

Le spectre Mössbauer (*fig.* 2-3) se compose de deux raies asymétriques montrant l'existence simultanée de Fe^{2+} et Fe^{3+}. Il est exclu de supposer que la raie de droite seule concerne Fe^{2+} car le déplacement isomère serait anormalement grand; d'autre part, les sites de fixation du fer ne sont vraisemblablement pas cubiques, ce qui amène à interpréter le spectre comme la superposition de deux spectres quadrupolaires, associés l'un à Fe^{2+}, l'autre à Fe^{3+} (lignes pointillées sur la figure); la décomposition suggérée est seulement approchée et donne les paramètres suivants (tableau).

	Fe^{2+}.	Fe^{3+}.
Déplacement isomère (mm/s).......	$1,54 \pm 0,16$	$0,64 \pm 0,23$
Effet quadrupolaire (mm/s).........	$0,97 \pm 0,11$	$0,36 \pm 0,11$
Largeur de raie (mm/s)............	0,63	0,34
Proportion de Fe^{2+}/Fe^{3+} (%).......	60	40

La largeur de raie semble indiquer une distribution statistique (au voisinage d'une position moyenne) des sites de fer, au moins en ce qui concerne Fe^{2+}.

Les déplacements isomères montrent que le fer di- et trivalent est sous forme purement ionique.

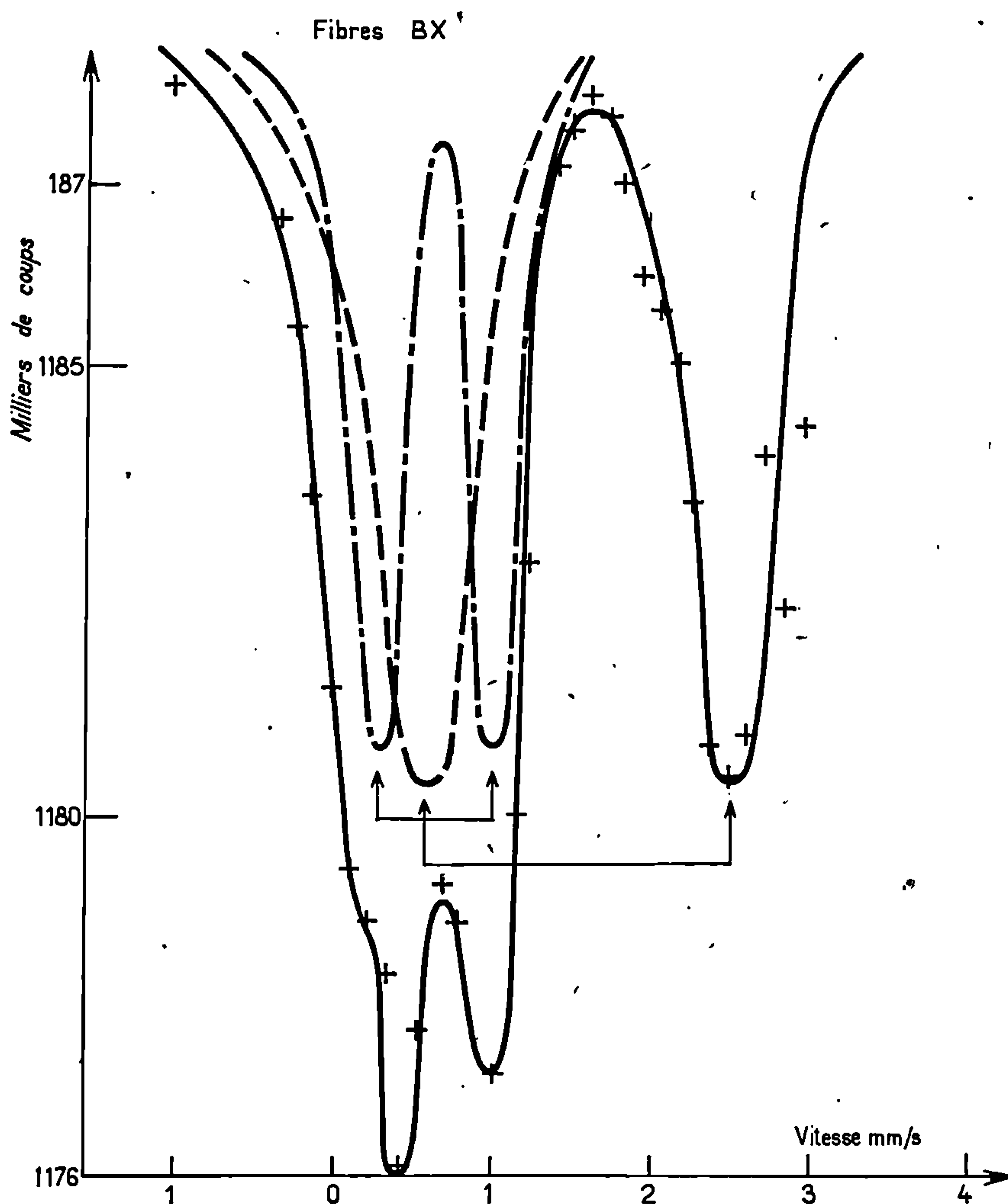


Fig. 3.

Les études se poursuivent afin de relier le couplage quadrupolaire aux différentes possibilités de fixation du fer et d'obtenir des renseignements complémentaires à basse température ; il est en effet encourageant de constater la présence de raies bien définies, confirmant un mécanisme partiel de rétention du fer par échange d'ions dans les zones d'ordre élevé.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) Mlle VIAL, J.-P. QUILES, Mme M. IANAKIEVA et M. CHÊNE, *Sur la rétention des ions* *riques et ferreux par la cellulose.*

(M. I., J.-P. Q., M. C. et T. C. : *Laboratoire de Physicochimie de l'École française de Papeterie, Grenoble, Isère;*
R. O. et M. B. : *Laboratoire de Diffraction neutronique du Centre d'Études nucléaires, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du phénylacétylène amorcée par les sels de rhodium* [1]. Note [*] de Mme Françoise Tripier, MM. Bernard François, Victor Sinn et Jacques Parrod, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons effectué une étude cinétique de la polymérisation du phénylacétylène amorcée par les sels de rhodium. Les vitesses de polymérisation et les énergies d'activation ont été déterminées dans différents milieux. Le nitrate de rhodium provoque une polymérisation du phénylacétylène plus lente que le chlorure. Nous avons également mis en évidence le rôle important du solvant dans ce type de réactions.

La polymérisation du phénylacétylène, amorcée par le chlorure de rhodium, en solution dans un mélange à parties égales de benzène et d'éthanol, a déjà fait l'objet d'une Note [2]. Nous nous sommes maintenant proposés de comparer l'activité du chlorure à celle du nitrate, et nous avons étendu notre étude antérieure à des mélanges de constantes diélectriques variées. Le milieu était toujours homogène, au moins dans une première phase des opérations, condition qui limite le choix des solvants en particulier avec le nitrate, nous avons dû nous borner à l'emploi du diméthylformamide pur.

TABLEAU I.

Vitesse de polymérisation du phénylacétylène en milieu de DMF, en présence respective de chlorure et de nitrate de rhodium.

T (°C).	1/T (°K).10³.	V.10⁵ mol.l⁻¹.s⁻¹. $RhCl_3$.	$Rh(NO_3)_3$.
20	3,415	0,356	–
30	3,3	1,034	0,128
40	3,195	3,89	0,433
50	3,096	10	1,4
60	3,00	–	3,82

1. Cinétiques comparées de la polymérisation du phénylacétylène amorcée par le chlorure et le nitrate de rhodium en milieu DMF. — Les courbes représentant la variation du taux de conversion en fonction du temps, ont la même allure que dans le cas où le solvant est un mélange de benzène et d'alcool [2]. Au commencement, elles sont linéaires, puis au bout de quelques minutes, elles s'incurvent vers l'horizontale. La vitesse initiale de polymérisation est donc bien définie par la pente de la droite initiale.

Nous avons utilisé uniformément une concentration en monomère de 2,91 mole/l et une concentration en promoteur de $4,31 . 10^{-3}$ mole/l.

Les résultats sont résumés dans le tableau I.

On vérifie que les valeurs des vitesses obéissent à la loi d'Arrhénius.

Par ailleurs, nous avons établi qu'elles sont du premier ordre par rapport au monomère et au catalyseur.

On a donc

$$V = -\frac{d[M]}{dt} = k e^{-\frac{\Delta U}{RT}} [M][c],$$

[M] et [c], concentrations respectives en monomère et en catalyseur; ΔU, énergie d'activation; k, constante de vitesse.

Nous en déduisons les valeurs suivantes :

Chlorure de rhodium, DMF :

$$\Delta U = 20,8 \text{ kcal/mole}, \qquad k = 10^{12} \text{ l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1};$$

Nitrate de rhodium, DMF :

$$\Delta U = 22,4 \text{ kcal/mole}, \qquad k = 2.10^{12} \text{ l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

L'énergie d'activation ΔU ainsi que le terme entropique k sont donc légèrement plus élevés lorsque c'est le nitrate qui provoque la polymérisation.

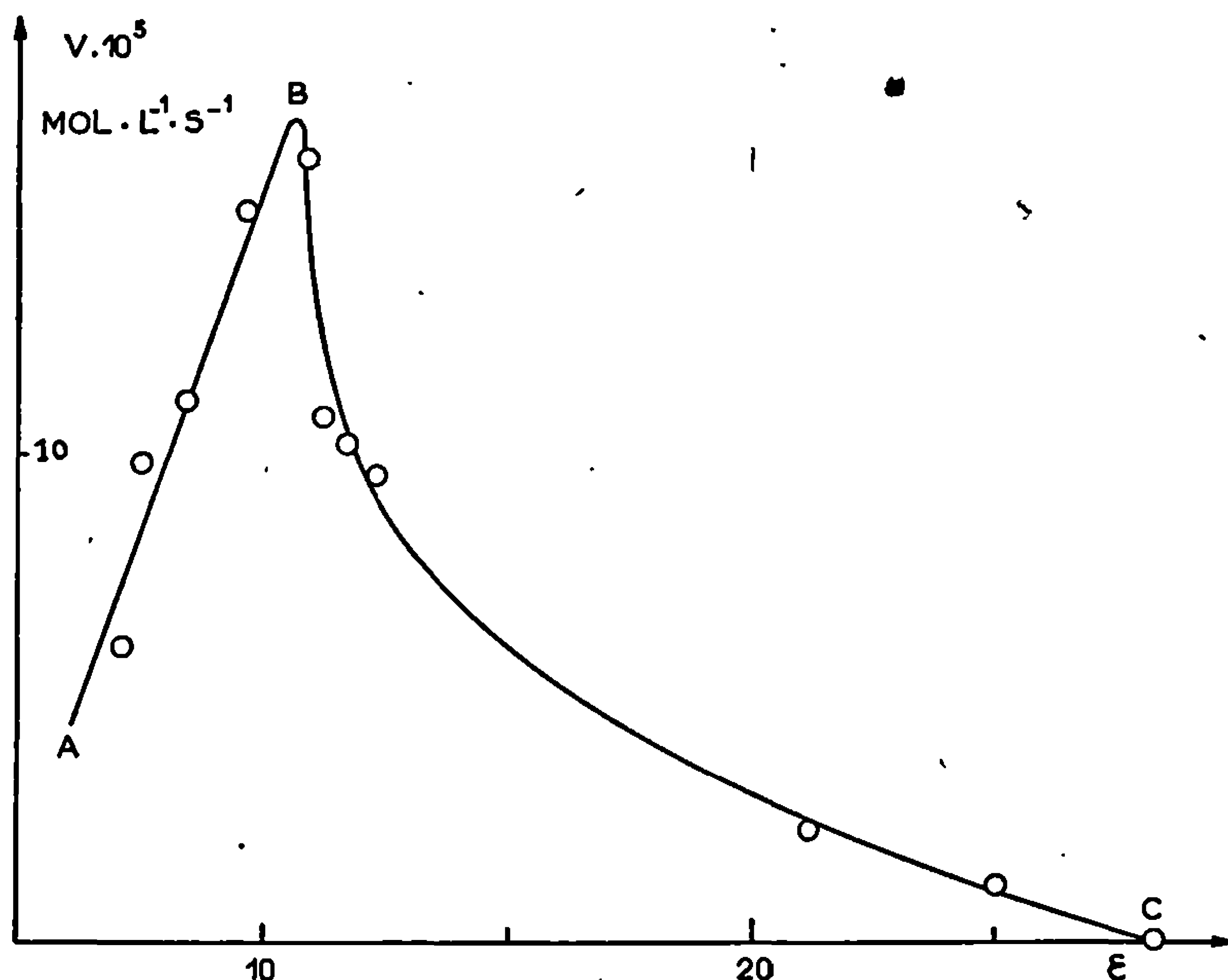
On entrevoit ainsi l'importance que peut avoir l'anion dans ce genre de polymérisations.

Par ailleurs, il faut noter que nous avions trouvé des valeurs moins élevées ($\Delta U = 15$ kcal/mole et $k = 5,3.10^{8}$ l.mole^{-1}.s^{-1}) lorsque le milieu est constitué en parties égales de benzène et d'éthanol, le promoteur étant le chlorure de rhodium. Cette importante différence montre que le phénomène de croissance du polymère dépend de la nature des molécules du solvant, certainement coordinées au rhodium. Une étude plus détaillée de leur influence s'imposait donc.

TABLEAU II.

Solvant.	Constante diélectrique.	Vitesse.10^5 (mole.l^{-1}.s^{-1}).	ΔU (kcal/mole).
Benzène (32 cm^3) + éthanol (18 cm^3)	7,5	9,8	15,5
Benzène (29 cm^3) + éthanol (21 cm^3)	8,38	11,1	–
Benzène (25 cm^3) + éthanol (25 cm^3)	9,57	15	15
Benzène (21 cm^3) + éthanol (29 cm^3)	10,72	16,2	–
Benzène (19,5 cm^3) + éthanol (30,5 cm^3)	11,2	10,7	–
Benzène (18 cm^3) + éthanol (32 cm^3)	11,6	10,2	18
Benzène (25 cm^3) + butanol (25 cm^3)	7,1	6	–
Benzène (25 cm^3) + méthanol (25 cm^3)	12,3	9,6	–
Éthanol (25 cm^3) + DMF (25 cm^3)	21,03	2,3	–
DMF	25,1	1,05	20,8
DMSO	33,3	0	–

2. Cinétique de la polymérisation du phénylacétylène, amorcée par le chlorure de rhodium en milieux de constantes diélectriques variées. — Nous avons effectué à 30°C une série de polymérisations dans des milieux constitués par des mélanges en proportions variées de benzène, d'alcools divers, de DMF et de diméthylsulfoxyde. La concentration en monomère était de 2,91 mole/l dans tous les cas, et celle en chlorure de rhodium de $4,44 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau II, avec l'indication des vitesses de polymérisation.



Variation de la vitesse de polymérisation
en fonction de la constante diélectrique du milieu.

Si l'on reporte sur un graphique (*fig.*) les différentes valeurs des vitesses de polymérisation en fonction de la constante diélectrique on constate qu'elles se placent de façon assez régulière sur une courbe, cela malgré une certaine disparité dans la nature des solvants. Cette courbe présente un maximum pour une constante diélectrique voisine de 10. A la gauche de celui-ci (AB), son allure est linéaire, et à droite (BC) hyperbolique. Nous avons déterminé les énergies d'activation de la propagation dans différents milieux. Pour les constantes diélectriques inférieures à 10, ces énergies sont les mêmes, alors qu'elles augmentent régulièrement au-delà.

Ces données peuvent s'interpréter sur la base d'un mécanisme coordiné de polymérisation en admettant que le rhodium fixe, en dehors du phénylacétylène et du polymère en cours de croissance, des molécules de solvant.

Lorsque l'alcool est en faible proportion (portion AB), on suppose que la vitesse est faible, parce que la croissance n'a pas lieu si le rhodium ne

porte pas d'alcool. Il n'est pas invraisemblable en effet que la fixation d'une molécule polaire sur une des positions de coordination du rhodium augmente la réactivité des autres positions. Il n'y a donc pas de raison pour que l'énergie d'activation change quand on augmente la proportion d'alcool, seul le nombre des particules actives croît, ce qui provoque une augmentation de la vitesse de réaction.

La portion (BC) de la courbe peut s'expliquer de la façon suivante : le DMF et le DMSO utilisés pour obtenir des milieux de fortes constantes diélectriques forment avec le rhodium des complexes stables aux dépens du phénylacétylène. La vitesse de polymérisation se trouve donc abaissée; simultanément l'énergie d'activation est plus élevée.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) Ph. Teyssié, Fr. Tripier, Ah. Isfendiyaroglu, B. François, V. Sinn et J. Parrod, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 997.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S., 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Acides polyacryliques et polyacrylates stéréoréguliers. Détermination de la tacticité par résonance magnétique nucléaire et spectroscopie infrarouge.* Note (*) de M. **Pierre Monjol**, présentée par M. Georges Champetier.

La résonance magnétique nucléaire donne une mesure de la tacticité des polymères acryliques. Les polymères obtenus radicalairement à basse température ne sont pas aussi syndiotactiques que le laissait prévoir la théorie.

Nous avons décrit antérieurement [(1), (2)] la préparation de polymère d'acide acrylique par voie photochimique et par hydrolyse de polyacrylate d'isopropyle, ce dernier étant également obtenu par voie photochimique. La théorie habituellement admise et appuyée sur des résultats expérimentaux [(3), (4), (5)] permettait de prévoir que de telles polymérisations radicalaires menées à basse température conduiraient à des polymères fortement syndiotactiques.

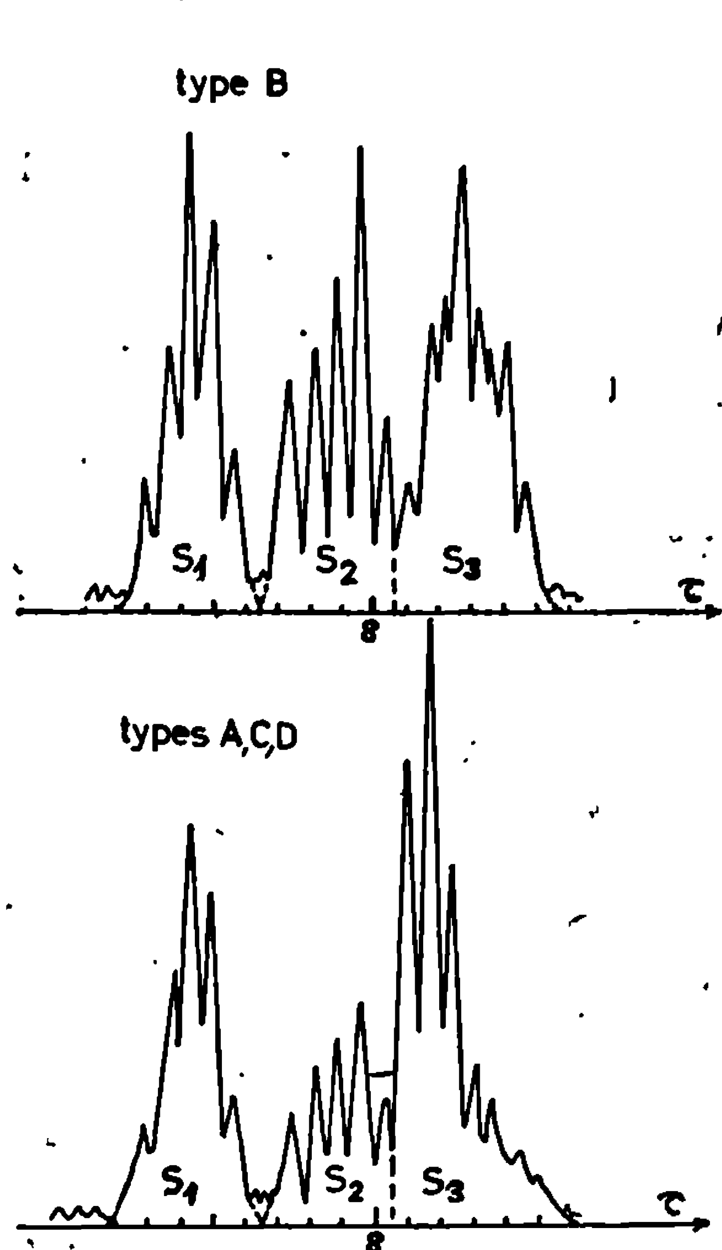
Cette hypothèse nous avait semblé être confirmée par les études radiocristallographiques (2). La cristallinité de polymères d'acide acrylique préparés radicalairement par voie photochimique ou radiochimique (types C et D) à basse température ou dérivés de polyacrylates d'isopropyle préparés semblablement (type A), s'est montrée en effet de nature très différente de celle d'un polymère considéré comme isotactique (type B). Cette hypothèse s'est trouvée également confirmée de façon qualitative par nos études de résonance magnétique nucléaire (60 MHz) sur les polyacrylates de méthyle obtenus par méthylation des acides polyacryliques au moyen du diazométhane.

Or des mesures, présumées quantitatives, de tacticité, réalisées depuis avec un spectromètre 100 MHz nous ont conduit à chiffrer à 50 % environ le taux de syndiotacticité, résultat qui semble corroboré par spectroscopie infrarouge.

1. Résonance magnétique nucléaire (60 MHz). — Les échantillons de polyacrylate de méthyle, dérivés des divers acides polyacryliques, en solution dans l'orthodichlorobenzène, ont été étudiés à la température de 150°C. Les spectres ne diffèrent pas des spectres théoriques calculés en supposant le système de type ABKL (6). Un tel accord semble donc permettre de confirmer la syndiotacticité des polymères de type A, C et D, le polymère de type B étant isotactique et celui de type E à prédominance syndiotactique. Matsuzaki [(7), (8)] polymérisant directement l'acrylate de méthyle, parvient d'ailleurs à des conclusions analogues.

2. Résonance magnétique nucléaire (100 MHz). — *a. Polyacrylate de méthyle.* — Le spectromètre 100 MHz utilisé dans des conditions expérimentales identiques (orthodichlorobenzène, 150°C) permet une mesure quantitative de la tacticité en éliminant le recouvrement partiel des massifs

d'absorption des groupes CH et CH_2 qui, à 60 MHz, ne rendait possible qu'une appréciation qualitative. Les spectres ainsi obtenus (*fig.* 1) sont en accord complet aussi bien avec ceux publiés par Matsuzaki [9] qu'avec ceux calculés théoriquement et ceux des modèles (isomères méso et racé-



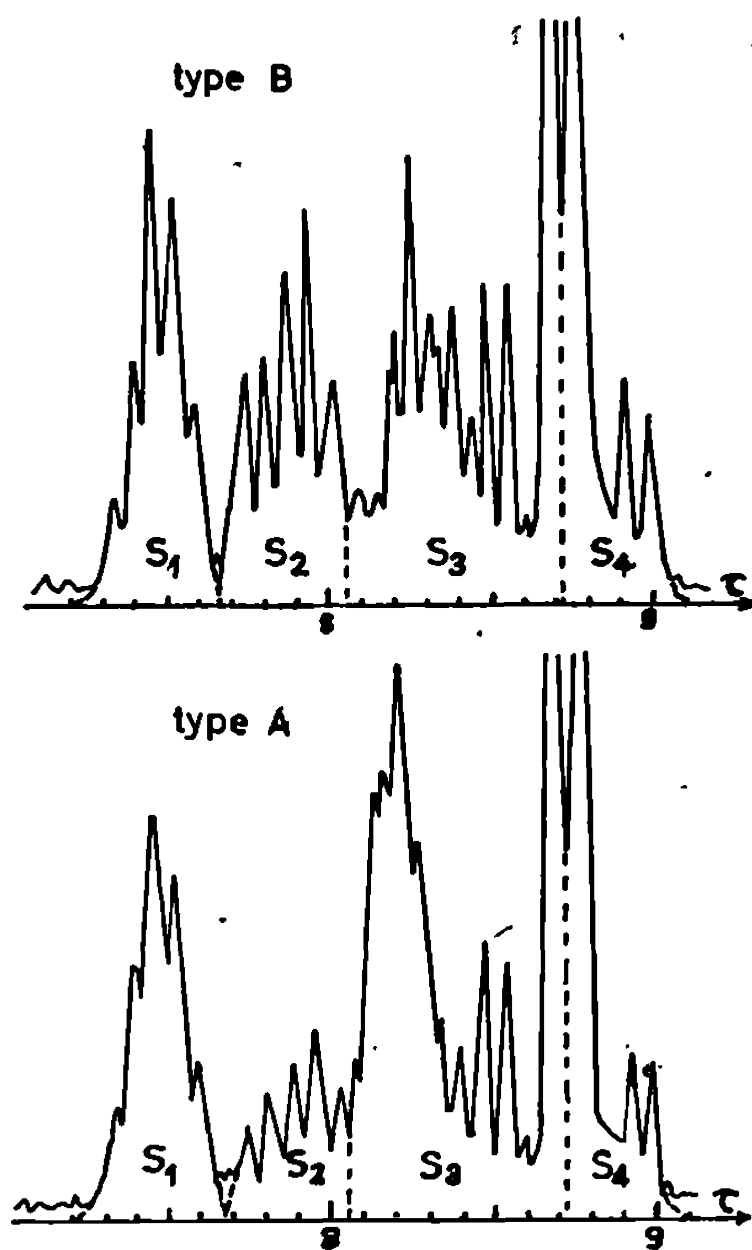


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres R. M. N. (100 MHz) des différents polyacrylates de méthyle stéréoréguliers.

Fig. 2. — Spectres R. M. N. (100 MHz) des différents polyacrylates d'isopropyle stéréoréguliers.

mique du diméthyle 2.4-glutarate de diméthyle). Le taux de tacticité peut être calculé à partir de la mesure des aires S_1, S_2 et S_3 :

Taux d'isotacticité (%) $= 100\,(2\,S_2/S_2 + S_3)$ ou $= 100\,(S_2/S_1)$, puisque, théoriquement, $S_2 + S_3 = 2\,S_1$.

Le tableau I montre nos résultats à ce sujet.

TABLEAU I.

Type du polymère	A.	B.	C.	D.	E.
Tacticité prédominante déterminée à 60 MHz	Syndio	Iso	Syndio	Syndio	Syndio
$200\,\frac{S_2}{S_2+S_3}$	49	87	56	61	69
$100\,\frac{S_2}{S_1}$	51	86	59	60	69

b. Polyacrylate d'isopropyle. — La faible syndiotacticité du polymère de type A pourrait provenir d'une éventuelle inversion de configuration lors de l'hydrolyse alcaline. Les oligomères de l'acrylate de méthyle sont en effet susceptibles de donner lieu à une épimérisation [10]. Nous avons donc examiné toujours dans les mêmes conditions (orthodichlorobenzène, 150°C) des échantillons de polyacrylate d'isopropyle. Les mesures de tacticité effectuées d'une façon analogue à celle retenue pour le polyacrylate de méthyle ne permettent pas de retenir une telle hypothèse (tableau II, *fig.* 2).

TABLEAU II.

Taux (%) d'isotacticité : $\frac{200 S_2}{S_2 + S_3 - S_4}$.

	Avant hydrolyse (polyacrylate d'isopropyle).	Après hydrolyse et méthylation (polyacrylate de méthyle).
Polymérisation anionique, toluène, —78°C	92	87
Polymérisation radicalaire :		
UV, —78°C	48	51
UV, —90°C	45	—

Il faut noter par ailleurs que les spectres sont pratiquement identiques à ceux des polyacrylates de méthyle correspondants, les déplacements chimiques relatifs aux groupes CH et CH_2 ayant les mêmes valeurs.

3. Spectroscopie infrarouge. — *a. Acide polyacrylique.* — Les polymères fortement isotactiques (type B) présentent une bande caractéristique à 935 cm^{-1} inexistante dans les autres polymères (types A, C, D et E) et deux bandes égales à 1215 cm^{-1} et 1270 cm^{-1} au lieu d'une seule à 1240 cm^{-1}.

b. Polyacrylate de méthyle. — Nous avons remarqué en comparant les spectres des trimères (tricarbométhoxy-2.4.6-heptanes) publiés par Clark [10] avec ceux des divers types de polymères que ces derniers spectres présentent dans la région caractéristique 1000-1300 cm^{-1} des analogies remarquables avec ceux des trimères isotactiques et hétérotactiques.

4. Discussion. — Si l'on considère les mesures de tacticité effectuées grâce à la résonance magnétique nucléaire, la polymérisation radicalaire à basse température de l'acrylate d'isopropyle et de l'acide acrylique ne conduit pas aux polymères hautement syndiotactiques prévus par la théorie liant le mode de polymérisation et la tacticité. Nous pensons, avec Matsuzaki [9] qui a enregistré des résultats analogues avec l'acrylate de méthyle, que c'est l'absence de groupe méthyle en α qui explique la différence avec les dérivés méthacryliques, les groupements carboxylique ou ester méthylique ne suffisant pas seuls à donner une haute stéréorégularité.

Nous pouvons ajouter qu'un groupement ester isopropylique, pourtant stériquement plus important, n'est pas davantage suffisant.

Nous supposons cependant que nous n'avons finalement obtenu qu'une mesure très approximative de la tacticité et que les polymères obtenus radicalairement à basse température sont en réalité plus syndiotactiques qu'il ne paraît. Flory [11] rappelle en effet, que les déplacements chimiques ne sont pas seulement influencés par la configuration mais aussi par la conformation. L'utilisation ultérieure de spectromètres 220 MHz devrait par ailleurs permettre une approche plus juste des phénomènes en tenant compte non plus de dyades mais de tétrades ainsi qu'elles ont déjà été envisagées pour le chlorure de polyvinyle [12].

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) P. Monjol, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1426.
(2) P. Monjol, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 81.
(3) T. G. Fox, B. S. Garret, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell et J. D. Stroupe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1768.
(4) B. D. Coleman, *J. Polym. Se.*, 1958, p. 155.
(5) C. E. H. Bawn et A. Lewdith, *Quat. Rev.*, 16, (4), 1962, p. 361.
(6) Y. Fujiwara et S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1964, p. 1005.
(7) K. Matsuzaki, T. Uryu, K. Tameda et M. Takeuchi, *Koggo Kagaku Zasshi*, 68, (8), 1965, p. 1466.
(8) K. Matsuzaki, T. Uryu, A. Ishida et M. Takeuchi, *J. Polym. Se.*, (C), 16, 1967, p. 2099.
(9) K. Matsuzaki, T. Uryu, A. Ishida, T. Ohki et M. Takeuchi, *J. Polym. Se.*, (A 1), 5, 1967, p. 2167.
(10) H. G. Clark, *Makromolekulare Chem.*, 86, 1965, p. 107.
(11) P.-J. Flory et J. D. Baldeschwieler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2873.
(12) K. C. Ramey et W. S. Brey, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, C 1, (2), 1967, p. 263.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude dilatométrique d'un changement de phase du premier ordre dans l'alcool butylique tertiaire solide.* Note (*) de M. Jean-Marie Neu, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude met en évidence un changement de phase du premier ordre à 14,7°C. Cette transformation s'accompagne d'un changement de volume de 30 cm³/kg alors que la fusion a lieu avec un changement de volume de 90-100 cm³/kg. Les coefficients de dilatation des deux phases solides sont dans le rapport 1,6 à 1.

La structure à l'état solide de l'alcool butylique tertiaire n'est pas établie clairement. La mesure d'une propriété physique du solide ne peut s'effectuer qu'après une longue période d'organisation du cristal ([1]). Trois types d'opinions sont émis sur la structure du solide :

— existence de deux phases solides différentes avec un point de transformation situé à une température supérieure à 0° [([2]), ([3])];

— existence de deux phases solides dont l'une serait métastable et fondrait à 25°, l'audre fondant à 25°,66 ([4]);

— existence d'une seule phase solide, pas de transformation [([5]), ([6])].

Notre étude dilatométrique met indiscutablement en évidence un changement dans le solide se produisant entre 14,5 et 15° au réchauffement. Elle ne permet pas de discuter la seconde hypothèse.

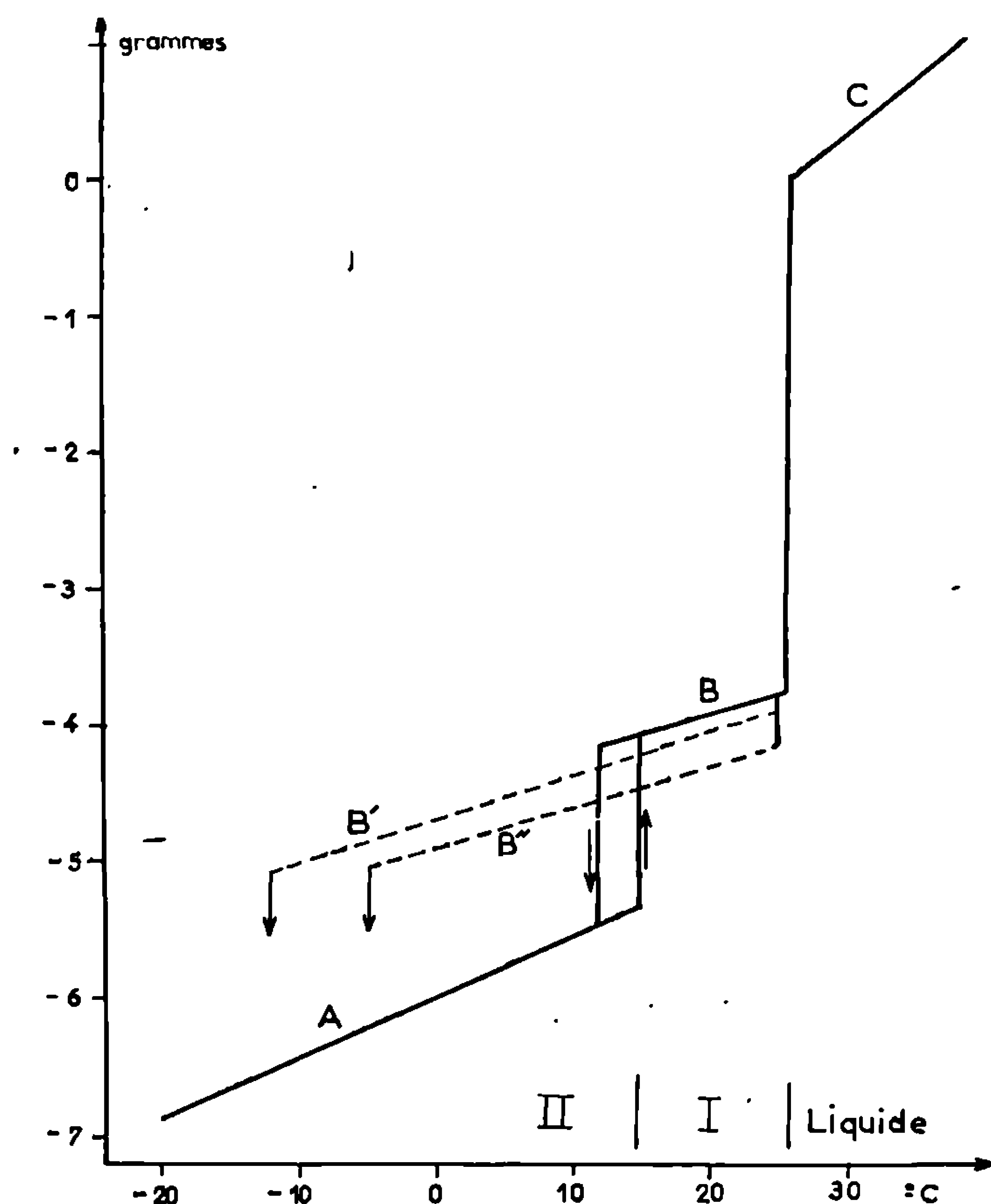
Technique expérimentale. — L'alcool d'origine « Prolabo R. P. » a été distillé puis, après deux cristallisations fractionnées, a été purifié par fusion de zone. L'introduction dans le ballon de stockage et les prélèvements se font par sublimation sous vide. Le point de fusion observé dans ces expériences est supérieur à 25°,6.

Le dilatomètre est réalisé en verre « pyrex ». Les variations du volume de l'échantillon sont traduites par les variations de la masse de mercure dans l'ampoule de mesure. Le remplissage sous vide en alcool est effectué d'abord. Le mercure dégazé est ensuite admis dans le volume restant, Enfin, l'ampoule de mesure est remise en place. Une étude préliminaire permet de déterminer la part des dilatations propres du mercure et du verre.

Résultats. — On a reporté sur la figure les variations de la masse de l'ampoule en fonction de la température, à partir d'un état de référence arbitraire. La masse d'alcool admise dans le dilatomètre était de 3,09 g.

Les segments A et B représentent les droites moyennes observées au cours de 7 cycles comprenant chacun l'étude de la transformation au refroidissement et au réchauffement. Les segments B′ et B″ représentent deux études de refroidissement après vieillissement de 48 h et 3 semaines

à 25°C. On note que le vieillissement s'accompagne de contraction et que la transformation se produit alors avec une hystérèse considérable. Le segment C correspond à l'étude du liquide. Les changements de volume à la transformation et à la fusion sont proportionnels aux segments verticaux joignant les extrémités de A et B et de B et C.



L'étude de la précision des mesures montre que la détermination de la densité ρ_1 à une température θ doit se faire à mieux que 1 ‰. En raison des différences de texture que peut présenter le solide dans les différents cycles étudiés, les densités apparentes que l'on mesure sont reproductibles à 3 ‰ près. D'après l'étude du vieillissement à 25° (expérience B″), on peut penser qu'elles représentent la densité vraie à 1 % près par défaut. Le tableau rassemble les différents résultats concernant les densités.

La valeur moyenne du changement de volume spécifique apparent à la fusion est 92 $\pm$ 2 cm^3/kg. Le solide le plus compact obtenu à 25° (B″) aurait présenté un changement de volume spécifique de 100 $\pm$ 1 cm^3/kg. Une étude antérieure nous avait donné 97 cm^3/kg et Deffet [6] indique 90 cm^3/kg. La valeur moyenne du changement de volume spécifique à la transformation entre phases solides fissurées est 31 cm^3/kg avec une erreur probable de 3,6 %.

TABLEAU.

Température (θ°C).	État physique. Remarques.	d_4.
26	Liquide État de référence (7)	0,7804
35	Liquide	0,771
25	Solide vieilli Expérience B″	0,847
25	Solide I État moyen (fissuré)	0,839
20	Solide I État moyen (fissuré)	0,841
15	Solide I État moyen (fissuré)	0,843
10	Solide II État fissuré	0,870
—10	Solide II État fissuré	0,883

On peut représenter, dans un domaine assez restreint, la densité par une formule du type $\rho_\theta = \rho_x (1 - \beta_x \Delta\theta)$ où l'indice x indique la température de base et $\Delta\theta$ est la différence entre la température θ et la température de base, le coefficient de dilatation β_x est déterminé avec une précision de 5 à 10 % pour les phases solides.

Pour la phase I, proche du point de fusion :

$$\beta^{I}_{20} = 4,5.10^{-4} \text{ entre 15 et } 25^{\circ}.$$

Pour la phase II, plus dense (phase basse température) :

$$\beta^{II}_{10} = 7,5.10^{-4} \text{ entre } -10 \text{ et } +15^{\circ}.$$

Pour le liquide :

$$\beta^{L}_{26} = 1,22.10^{-3} \text{ entre 26 et } 38^{\circ},$$ en bon accord avec les valeurs de la littérature (8).

On remarque que les droites B′ et B″ de la figure sont presque parallèles à la droite B, ce qui entraîne que les coefficients de dilatation dans ces expériences sont très voisins du coefficient de dilatation pour la phase fissurée β^{I}_{20}.

CONCLUSION. — L'alcool butylique tertiaire présente, à l'état solide, deux phases :

— cristaux I entre 15° et le point de fusion;

— cristaux II en dessous de 14°,5.

La transformation s'effectue au refroidissement avec un certain retard, en général de l'ordre de 3°. Pourtant, dans certains cas de vieillissement à température supérieure à 20°, le retard peut aller jusqu'à une trentaine de degrés.

Ces vieillissements s'effectuent avec contraction et modification du contour des cristaux, éliminant les fissures que le mercure n'a pas toujours pu remplir.

L'étude des phases cristallines est poursuivie par d'autres techniques : constante diélectrique, R. M. N. et A. T. D.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) J. TIMMERMANS, *Les constantes physiques des composés organiques cristallisés*, Masson, Paris, 1953.

(2) W. WAHL, *Z. Phys. Chem.*, 88, 1914, p. 129-171.

(3) R. PHILIPPE et A. M. PIETTE, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 64, 1955, p. 600-627.

(4) D. R. SIMONSEN et R. WASHBURN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 235-237.

(5) J. NAVEAU, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 70, 1961, p. 662-689.

(6) L. DEFFET, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 44, 1935, p. 41-80.

(7) J. TIMMERMANS et Y. DELCOURT, *J. Chim. Phys.*, 31, 1934, p. 85-124.

(8) *Techniques de l'Ingénieur, Constantes physicochimiques*, K 420, 1955, p. 11-12.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 22,*
Interactions moléculaires,
Laboratoire de Chimie théorique,
Faculté des Sciences de Nancy,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CRISTALLOCHIMIE — *Structure cristalline du sulfure double de cérium et d'aluminium* $Ce_6Al_{3,33}S_{14}$. Note (*) de Mme Danuta de Saint-Giniez, MM. Pierre Laruelle et Jean Flahaut, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de ce composé préparés à 1200°C sont hexagonaux : $a = 10{,}05$ Å, $c = 6{,}08$ Å, groupe spatial $P\,6_3$. Les positions des atomes et leurs facteurs d'agitation thermique sont indiqués, à la précision de R = 0,065. La terre rare présente la coordinence 7. Les atomes d'aluminium sont répartis entre deux types de sites : le premier, entièrement occupé, présente dans la maille deux cavités tétraédriques; sur le second, occupé à 66 %, l'aluminium est disposé asymétriquement à l'intérieur d'une cavité octaédrique, avec trois liaisons courtes et trois liaisons longues.

Les cristaux de sulfure double d'aluminium et de cérium sont préparés en traitant un mélange de Ce_2S_3 et d'aluminium intimement mêlés par un courant d'hydrogène sulfuré entre 1100 et 1200°C. Cette phase hexagonale est seule visible sur les clichés de Debye et Scherrer de la préparation lorsque le rapport aluminium/cérium varie entre 0,55 et 1,8. C'est la raison pour laquelle elle avait été antérieurement décrite avec la formule $CeAlS_3$ (1). Des recherches récentes ont montré qu'en réalité la teneur en cérium devait être plus élevée, et nous lui avons attribué dans un premier temps la composition $Ce_{5,33}Al_4S_{14}$, qui respecte aussi l'équilibre exact des charges entre anions et cations. Nous verrons plus loin que l'étude cristallographique a finalement conduit à la formule $Ce_6Al_{3,33}S_{14}$. Les difficultés rencontrées dans l'établissement de la composition de cette phase — qui ne possède aucun domaine d'homogénéité — proviennent de ce que les produits riches en sulfure d'aluminium sont des verres. Il en résulte que dans une très grande étendue de compositions, plus riches en aluminium, on obtient des mélanges de $Ce_6Al_{3,33}S_{14}$ et de verres et l'on ne voit aux rayons X que le diagramme de la phase cristallisée.

Les cristaux transparents, de couleur jaune clair se présentent sous forme d'aiguilles allongées parallèlement à [001]. La maille est hexagonale, de paramètres :

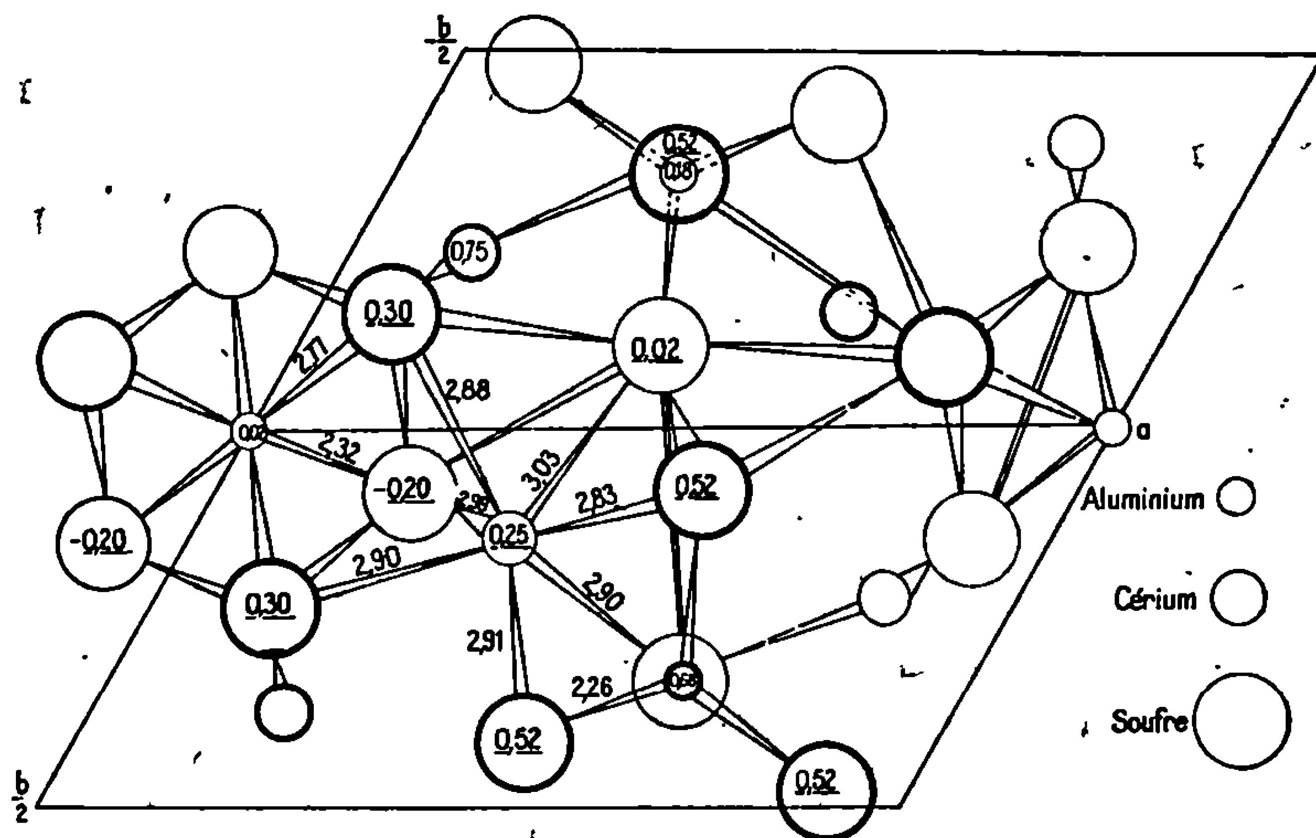
$$a = 10{,}05 \text{ Å} \pm 0{,}01 \text{ Å}, \qquad c = 6{,}08 \text{ Å} \pm 0{,}02 \text{ Å},$$

et contient une masse formulaire. Les seules extinctions systématiques observées sont $00l$, avec l impair. Cette extinction est caractéristique de deux groupes spatiaux : $P\,6_3/m$, centrosymétrique et $P\,6_3$ qui ne possède pas de centre de symétrie.

Les intensités de 265 réflexions indépendantes ont été enregistrées par la méthode de Weissenberg avec les radiations K_α du molybdène ($\lambda = 0{,}7107$ Å), en équi-inclinaison. Les intensités intégrées de ces réflexions (d'indices $hk0$, $hk1$, $hk2$ et $hk3$) ont été mesurées au microphotomètre, puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Elles ont été finalement placées en échelle absolue par la méthode de Wilson.

La fonction de Patterson calculée à partir des facteurs de structure ainsi obtenus, a donné les coordonnées x et y de l'atome de cérium qui occupe, soit la position spéciale $6h$ du groupe spatial $P\,6_3/m$, soit la position générale, $6c$ du groupe $P\,6_3$. En outre, la fonction de Patterson ne présente pas, en dehors du pic à l'origine, de pics d'intensité notable sur l'axe [001], ce qui nous conduit à adopter le groupe spatial $P\,6_3$, car le miroir normal à l'axe sénaire donne de nombreux vecteurs interatomiques parallèles à cet axe.

Sur les 265 facteurs de structure observés nous avons alors affiné les coordonnées x et y de l'atome de cérium ($Z = 58$) dont la contribution



Vue de la structure de $Ce_6Al_{3,33}S_{14}$ parallèle à l'axe c. Les atomes sont représentés par des traits d'autant plus épais qu'ils ont une cote z plus grande. Les chiffres indiquent la cote z des atomes figurés, et les distances en angströms des liaisons métal-soufre.

est évidemment dominante. Nous obtenons ainsi une valeur du facteur d'incertitude $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ égale à 0,24.

Nous admettions que les six sites offerts à la terre rare n'étaient occupés que par 5,33 atomes, ce qui donne un facteur d'occupation des sites égal à 0,89. Ces atomes de cérium, placés arbitrairement à la cote $z = 0,250$, forment par rapport à l'origine un groupement centrosymétrique. Les phases ainsi obtenues, toutes égales à 0 ou π, sont utilisées pour calculer une synthèse tridimensionnelle de Fourier des différences ($F_o - F_c$). Cette fonction nous a donné 24 pics principaux en position générale qui représentent 12 atomes de soufre et leurs images obtenues par le centre de symétrie. Nous avons pu en déduire les coordonnées de 12 atomes de soufre placés dans la position générale du groupe spatial $P\,6_3$. Les autres régions de densité électronique positive nous ont permis de placer les autres atomes de la structure. Deux atomes de soufre se trouvent sur les

axes ternaires, dans la position 2 *b* avec une cote *z* voisine de zéro. Deux atomes d'aluminium se placent sur ces mêmes sites 2 *b* dans une cavité tétraédrique formée par 4 atomes de soufre. Après affinement de cette hypothèse, le facteur R s'abaisse jusqu'à 0,09.

Il reste une cavité vide entre six atomes de soufre près de l'origine. En y plaçant un atome d'aluminium (position 2 *a*), nous obtenons une valeur de R égale à 0,070.

Si nous laissons alors varier dans l'affinement, en même temps que les coordonnées, le facteur d'occupation des sites du cérium, auquel on donne au début la valeur 0,89 (correspondant à 5,33 atomes dans la formule), il prend en deux cycles la valeur 0,999 — ce qui correspond à 6 dans la formule — tandis que les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'aluminium prennent :

— pour l'atome sur le site 2 *b* une valeur voisine de celles des atomes de soufre (B = 0,76);

— pour l'atome sur l'axe sénaire une valeur beaucoup plus grande (B = 1,71).

Cette évolution spontanée de l'affinement, sans variation du facteur R, resté stable à 0,070, nous a conduits à supposer que la terre rare occupait entièrement les six sites offerts et l'aluminium en position 2 *b* également. Par contre, il nous semblait très probable que le site en 2 *a* n'était que partiellement occupé par l'aluminium. Finalement, avec 6 atomes de cérium en position générale, 2 aluminium en position 2 *b* et 1,33 aluminium en position 2 *a* nous obtenons R = 0,065.

D'autre part, des synthèses-différences tridimensionnelles, où les F_c et les phases sont calculés avec les valeurs obtenues dans l'affinement pour chacune des deux formules, montrent, pour $Ce_6Al_{3,33}S_{14}$ un contraste bien moins grand entre les sites de la terre rare (densité sensiblement nulle) et ceux de l'aluminium en 2 *a* (densité légèrement positive). En particulier, les résidus de densité électronique sur les emplacements des atomes métalliques restent partout inférieurs ou égaux à ceux que l'on observe sur les sites des atomes de soufre. Avec la formule $Ce_{5,33}Al_4S_{14}$ les sites du cérium donnent les plus hauts niveaux de densité positive et ceux de l'aluminium en 2 *a* les régions de densité les plus négatives.

Il apparaît donc que la formule $Ce_6Al_{3,33}S_{14}$, qu'aucun argument chimique ne contredit, est en meilleur accord avec les mesures d'intensité. Le tableau donne les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermique obtenus à la fin de l'affinement. La figure met en évidence les liaisons dans la structure, vue parallèlement à l'axe *c*.

Le cérium montre une coordinence égale à 7. Les distances Ce-S, comprises entre 2,83 et 3,03 Å ont une valeur moyenne de 2,93 Å. L'aluminium dans le site tétraédrique situé sur l'axe ternaire présente trois liaisons de 2,29 Å et la quatrième est égale à 2,09 Å. L'autre atome d'aluminium, sur l'axe sénaire hélicoïdal est placé de façon asymétrique par rapport

TABLEAU.

Atome.	Position.	x.	y.	z.	B.
Cérium	6 c	0,375	−0,143	0,250	(*)
Soufre 1	6 c	0,231	0,089	0,801	0,78
» 2	6 c	0,518	0,421	0,518	0,81
» 3	2 b	0,333	0,666	0,521	0,26
Aluminium 1	2 b	0,333	0,666	0,177	0,94
» 2	2 a	0,000	0,000	0,019	0,48

(*) Facteurs d'agitation thermique anisotropes de cérium :

$\beta_{11} = 0,014$, $\beta_{22} = 0,0022$, $\beta_{33} = 0,0033$,
$\beta_{12} = 0,0008$, $\beta_{13} = 0,0013$, $\beta_{23} = 0,0018$.

aux six soufres qui l'entourent. L'atome le plus proche de l'origine, à la cote $z = 0,019$, échange trois liaisons normales de 2,42 Å vers le bas, avec les trois soufres symétriques situés à la cote $z = -0,199$ et trois liaisons longues, de 2,65 Å, avec les trois soufres situés à la cote $z = 0,301$.

Enfin, nous observons 10 contacts entre atomes de soufre, indépendants du point de vue de la symétrie. Leurs valeurs sont comprises entre 3,51 et 3,86 Å; leur valeur moyenne : 3,64 Å est celle que l'on trouve habituellement dans ce type de composés.

(*) Séance du 30 septembre 1968.

(1) J. FLAHAUT, M. PATRIE et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1866.

(*Laboratoire de Physique, Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté de Pharmacie de Paris,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline de* BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$. Note (*) de MM. **Alain Courtois, Yves Dusausoy, Alain Laffaille, Jean-Claude Mutin** et **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

L'oxalate mixte de baryum, BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres $a = 14{,}45$, $b = 5{,}40$, $c = 12{,}45$ Å, $\beta = 116^o$, groupe d'espace C 2/*c*. La structure cristalline a été déterminée à l'aide de sections de la fonction de Patterson, de séries de Fourier et de séries « différence ». Après affinement des positions atomiques par une méthode de moindres carrés, le facteur résiduel s'est abaissé à R = 0,108. Les molécules d'acide oxalique forment des chaînes et sont placées dans des couches parallèles à xOy. Les atomes de baryum et les molécules d'eau s'intercalent entre les couches.

L'oxalate mixte de baryum BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ appartient à une série de sels de formule générale xC_2O_4, $H_2C_2O_4$, yH_2O, connus depuis longtemps mais jusqu'alors peu étudiés.

Vers 1850, F. Bérard (1), Bergmann (2), Looschmidt (3) et Wicke (4) signalent l'existence de tels sels. En 1856, Souchay et Lenssen (5) indiquent quelques-unes de leurs préparations, puis Bruhns (6) vers 1916 reprend leurs travaux et précise alors les préparations des oxalates mixtes de baryum : BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$; $2BaC_2O_4$, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$; $3BaC_2O_4$, $H_2C_2O_4$, $3H_2O$. Enfin L. Walter-Lévy et J. Laniepce (7) indiquent en 1964 les domaines de précipitation des deux premiers de ces sels en fonction du pH.

Les cristaux d'oxalate BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ utilisés pour l'étude radiocristallographique sont préparés selon la méthode suivante : à 500 cm^3 d'une solution de chlorure de baryum 0,1 N contenant 8 cm^3 d'une solution concentrée de chlorure d'hydrogène ($d = 1{,}18$), on ajoute lentement 100 cm^3 d'une solution normale d'acide oxalique. L'oxalate cristallise alors sous forme d'aiguilles transparentes.

L'oxalate mixte de baryum BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$, cristallise dans le système monoclinique et ses caractéristiques cristallographiques sont les suivantes :

$$a = 14{,}45 \pm 0{,}03\ \text{Å}, \qquad V = 873\ \text{Å}^3,$$
$$b = 5{,}40 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \qquad d_m = 2{,}60,$$
$$c = 12{,}45 \pm 0{,}03\ \text{Å}, \qquad d_x = 2{,}66,$$
$$\beta = 116^o, \qquad Z = 4.$$

Groupe spatial C 2/*c* n° 15 (8).

Détermination de la structure. — Le cristal utilisé pour cette étude est une aiguille allongée suivant [001] de 1 cm de long et de 1/10 de

millimètre de diamètre moyen. Nous avons enregistré le réseau réciproque avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, sur des clichés de Weissenberg de strates normales à l'axe c et mesuré les intensités des taches de diffraction par la méthode des films multiples en les comparant avec une échelle d'intensités connues. Après correction des phénomènes de Lorentz, de polarisation et d'absorption, les réflexions $(h0l)$ enregistrées sur une chambre de précession nous ont permis de normaliser les différentes strates d'une manière approchée.

L'atome de baryum occupant une position spéciale du groupe $C2/c$ nous avons déterminé ses coordonnées approchées en étudiant les sections de Patterson aux niveaux $w = 0$ et $w = 1/2$.

En calculant les facteurs de structure, correspondant aux 612 réflexions de l'espace réciproque le facteur résiduel s'abaisse à $R = 0,226$. Nous avons alors affecté aux facteurs de structure observés les signes des facteurs de structure calculés, puis réalisé des sections de la densité électronique et des sections « différence ». Celles-ci nous ont permis de placer 8 atomes indépendants correspondant à la composition moléculaire. Un affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes et individuels, par une méthode de moindres carrés et approximation diagonale, conduit au facteur résiduel $R = 0,108$. Le tableau transcrit les valeurs des coordonnées fractionnaires, leurs déviations standard et les facteurs d'agitation thermique.

	x.	σ_x.	y.	σ_y.	z.	σ_z.	B.	σ_B.
Ba	1/2	–	0,6662	0,0004	1/4	–	2,8774	0,0313
O_I	0,4888	0,0019	0,1260	0,0048	0,1222	0,0027	4,9302	0,5029
O_{II}	0,3018	0,0021	0,9172	0,0059	0,1352	0,0024	4,6519	0,4328
O_{III}	0,5772	0,0019	0,7421	0,0055	0,0745	0,0026	4,4623	0,4735
O_{IV}	0,3154	0,0023	0,4036	0,0066	0,2118	0,0027	5,7343	0,6318
O_V	0,3614	0,0019	0,5999	0,0050	0,0069	0,0023	4,2820	0,4728
C_I	0,2345	0,0029	0,8450	0,0069	0,0374	0,0047	4,6201	0,6338
C_{II}	0,4754	0,0026	0,1027	0,0063	0,0200	0,0032	3,6253	0,5320

Description de la structure. — Les molécules d'acide oxalique sont placées dans des couches parallèles à (xOy) et forment des chaînes. Dans chaque couche existe un seul type de chaîne dont la direction est parallèle, soit à la rangée $[\bar{1}20]$, soit à la rangée $[120]$, suivant la couche choisie. Les atomes de baryum et les molécules d'eau s'intercalent entre les plans denses d'ions (C_2O_4).

L'étude des liaisons interatomiques et de la cohésion cristalline est actuellement en cours.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

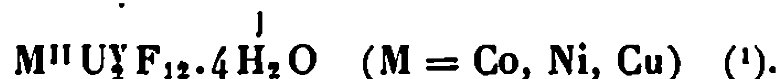
(1) F. Bérard, *Ann. Chim.*, 73, 1810, p. 261.

([2]) BERGMANN, *Opusc*, 1, p. 251; 3, p. 364-370.
([3]) LOOSCHMIDT, *Jahresbericht der Chemie*, 1865, p. 375.
([4]) WICKE, *Ann. Chem. Pharm.*, 90, 1854, p. 102.
([5]) SOUCHAY et LENSSEN, *Ann. Chem. Pharm.*, 99, 1856, p. 38.
([6]) G. BRUHNS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 95, 1916, p. 194.
([7]) L. WALTER-LÉVY et J. LANIEPCE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 217.
([8]) A. THRIERR-SOREL et J. C. MUTIN, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 91, 1968, p. 210-211.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
Faculté des Sciences,
94, *avenue du Maréchal-de-Lattre-de-Tassigny,*
Nancy, Meurthe-et-Moselle
et *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides,*
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de complexes hydratés à partir de pentafluorure d'uranium et de difluorures hydratés de cobalt, nickel et cuivre.* Note (*) de MM. **François Montoloy** et **Pierre Plurien**, présentée par M. Francis Perrin.

Par réaction du βUF_5 et de $CoF_2.4H_2O$, $NiF_2.4H_2O$ ou $CuF_2.2H_2O$ en milieu fluorhydrique, nous avons obtenu, par précipitation, des complexes correspondant à la formule :



$$M^{II}U_2^{IV}F_{12}.4H_2O \quad (M = Co, Ni, Cu) \quad (^1).$$

Préparation. — On mélange sous argon, à température ambiante, une solution saturée de βUF_5 dans HF 48-50 %, préparée suivant la méthode de Asprey et Penneman (2), et une solution saturée de difluorure hydraté dans HF de même concentration. Quelles que soient les proportions, on obtient toujours les mêmes produits. Ils précipitent, soit immédiatement ($CuU_2F_{12}.4H_2O$), soit en quelques heures ($NiU_2F_{12}.4H_2O$ et $CoU_2F_{12}.4H_2O$) et possèdent des colorations caractéristiques des ions de transition respectifs. Très instables à l'air, ils doivent être manipulés et conservés en atmosphère inerte.

Le tableau I donne les résultats des analyses chimiques :

Tableau I.

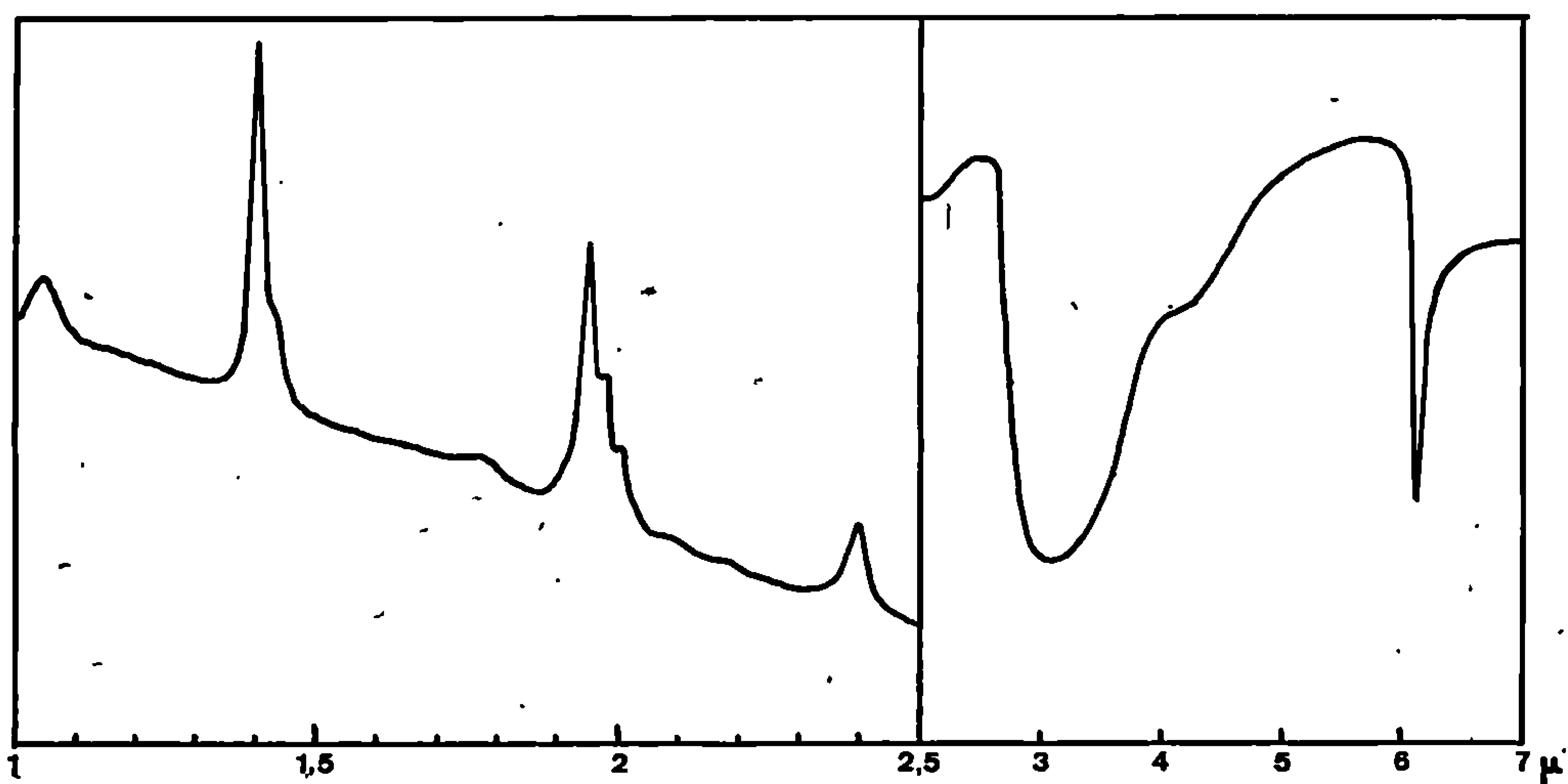
Produits.		Teneurs pondérales (%). M.	U total.	U^{IV}/Utotal.	F.
$CoU_2F_{12}.4H_2O$	théor...	7,06	57,0	50	27,3
	trouv...	7,3 ± 0,3	55,7 ± 1,4	51,6 ± 1,7	27,3 ± 1,0
$NiU_2F_{12}.4H_2O$	théor...	7,03	57,0	50	27,3
	trouv...	7,2 ± 0,3	56,1 ± 1,2	51,6 ± 1,8	26,8 ± 1,0
$CuU_2F_{12}.4H_2O$	théor...	7,57	56,7	50	26,9
	trouv...	7,4 ± 0,2	55,5 ± 1,0	50,8 ± 2,3	26,9 ± 0,9

Cristallographie. — L'analogie des spectres Debye-Scherrer des trois composés permet de penser qu'ils soient isotypes. Une étude sur les monocristaux de $CoU_2F_{12}.4H_2O$ a montré qu'il cristallise dans le système triclinique avec

$$a = 11,52 \text{ Å} \quad \alpha = 91^\circ30 \quad z = 2 \text{ molécules/maille}$$
$$b = 10,11 \text{ Å} \quad \beta = 91^\circ30 \quad d_{obs} = 4,52 \pm 0,05$$
$$c = 5,22 \quad \gamma = 90^\circ \quad d_{calc} = 4,56$$

L'étude cristallographique en cours comporte l'indexation des spectres Debye-Scherrer et l'affinement des paramètres [3].

Spectres d'absorption infrarouge. — Les spectres d'absorption infrarouge, effectués sur poudre, confirment la présence dans ces produits de l'uranium à la valence V (transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ vers 7140 cm^{-1}) [4] et de molécules d'eau (bandes d'absorption vers 3 300 cm^{-1} et 1630 cm^{-1}).



Spectre d'absorption infrarouge de $CoU_2F_{12}.4H_2O$ en poudre dans du nujol (cellule en CaF_2, température ambiante).

La figure donne l'allure des spectres et le tableau II la position des bandes d'absorption.

TABLEAU II.

Produits.	$Co.U_2F_{12}.4H_2O$	$NiU_2F_{12}.4H_2O$.	$CuU_2F_{12}.4H_2O$.
Position des bandes observées dans les spectres d'absorption infrarouge (en cm^{-1})	9 657	9 624	9 862
	7 171	7 168	7 262
	5 176	5 185	7 163
	(5 091)	(5 091)	5 115
	(4 861)	(4 882)	4 146
	4 152	4 170	3 280
	3 360	3 260	1 620
	1 630	1 630	—

Nous poursuivons à l'heure actuelle l'étude de ces trois complexes, plus particulièrement en spectrographie infrarouge et visible, en magnétochimie et en résonance paramagnétique électronique.

Cette étude a été réalisée avec la collaboration de M[me] C. Makram pour les analyses chimiques et de M[me] P. Charpin pour les diagrammes de diffraction des rayons X.

(*) Séance du 19 août 1968.

(1) F. Montoloy, M[lle] S. Maraval et M. Capestan, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 787.
(2) L. B. Asprey et R. A. Penneman, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 727.
(3) M[me] P. Charpin et F. Montoloy, *Comptes rendus* (à paraître).
(4) M. J. Reisfeld et G. A. Crosby, *J. Molecular Spectroscopy*, 10, 1963, p. 232.

(*Département de Physicochimie,*
Service d'Études des Barrières et de l'Hexafluorure d'uranium,
Centre d'Études Nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne*
et *Laboratoire de Chimie minérale II,*
17 *ter, rue Paul-Colomb, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de l'oxyde de lanthane sur la volatilisation à haute température des oxydes de niobium, tantale et titane.* Note (*) de Mme **Marcelle Segui** et M. **Félix Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La volatilisation à 2 600°C environ des mélanges binaires La_2O_3-Nb_2O_5, La_2O_3-TiO_2 et La_2O_3-Ta_2O_5, a permis de mettre en évidence dans chacun des cas, une association stable à haute température, et de faible volatilité, se comportant comme un mélange azéotropique. De part et d'autre de ces compositions singulières, on observe des séparations intéressantes que ne laissaient pas prévoir les volatilités respectives des constituants.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que l'on pouvait, par volatilisation sélective de leurs oxydes dans l'air, séparer le niobium et le tantale, et également le titane et le tantale.

L'appareil employé déjà décrit par Trombe et Foëx [[2] à [5]] comporte la concentration du rayonnement solaire sur le produit à traiter, placé sur une platine réfrigérée de cuivre doré. On obtient ainsi, sans contamination, des températures pouvant atteindre 3 000°C. Les vapeurs formées sont aspirées et les produits solides qu'elles donnent recueillis sur un filtre rotatif solidaire du système d'aspiration. L'ensemble peut être enfermé dans une enceinte de plastique, ce qui permet de créer sur la surface des corps à traiter une atmosphère conditionnée.

Nous nous sommes proposés dans ce travail, en utilisant la technique précédente, d'étudier le comportement dans l'air et à haute température de mélanges en diverses proportions d'oxyde de lanthane et respectivement d'oxyde de niobium, de tantale et de titane. Les terres rares, en effet, coexistent souvent dans la nature avec ces derniers éléments.

Les vitesses pratiques de volatilisation des oxydes (V, perte de poids par minute et par centimètre carré de surface de produit traité), sont les suivantes :

$$V_{TiO_2} = 4; \quad V_{Nb_2O_5} > 2,5; \quad V_{Ta_2O_5} = 1; \quad V_{La_2O_3} = 3.$$

A première vue, d'après les valeurs précédentes et en admettant des conditions idéales pour les échanges liquide-vapeur, seule la séparation lanthane-tantale pourrait être envisagée.

Les résultats de cette étude sur la volatilisation des mélanges binaires La_2O_3-Nb_2O_5, La_2O_3-TiO_2 et La_2O_3-Ta_2O_5, conduisant aux conclusions suivantes, très différentes de celles que l'on pouvait prévoir :

1° Pour une composition, déterminée dans chaque cas, la vitesse pratique de volatilisation V passe par une valeur minimale bien plus faible que celle des constituants.

On a :

V = 0,1 pour 70 % La_2O_3-30 % Nb_2O_5 (en proportions pondérales);
V = 0,3 pour les mélanges compris entre 70-80 % La_2O_3-30-20 % TiO_2;
V = 0,1 pour 30 % La_2O_3-70 % Ta_2O_5.

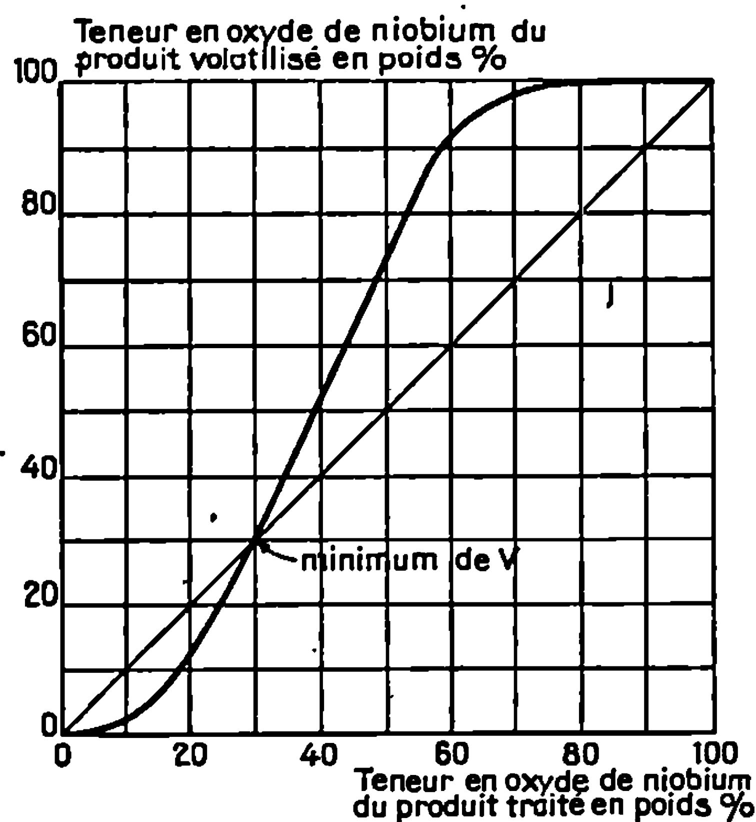


Fig. 1 *a*.

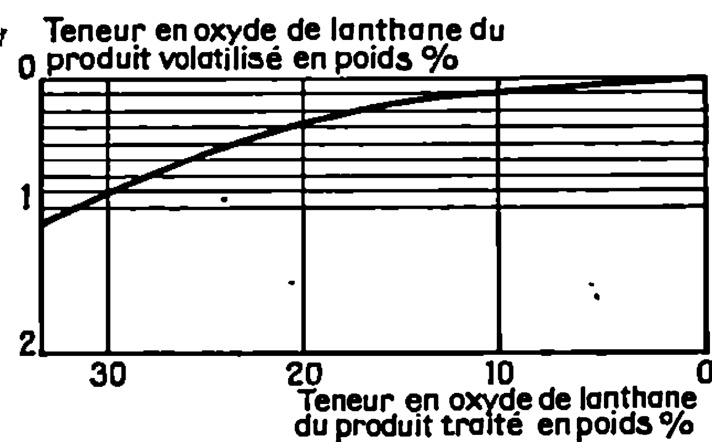


Fig. 1 *b*.

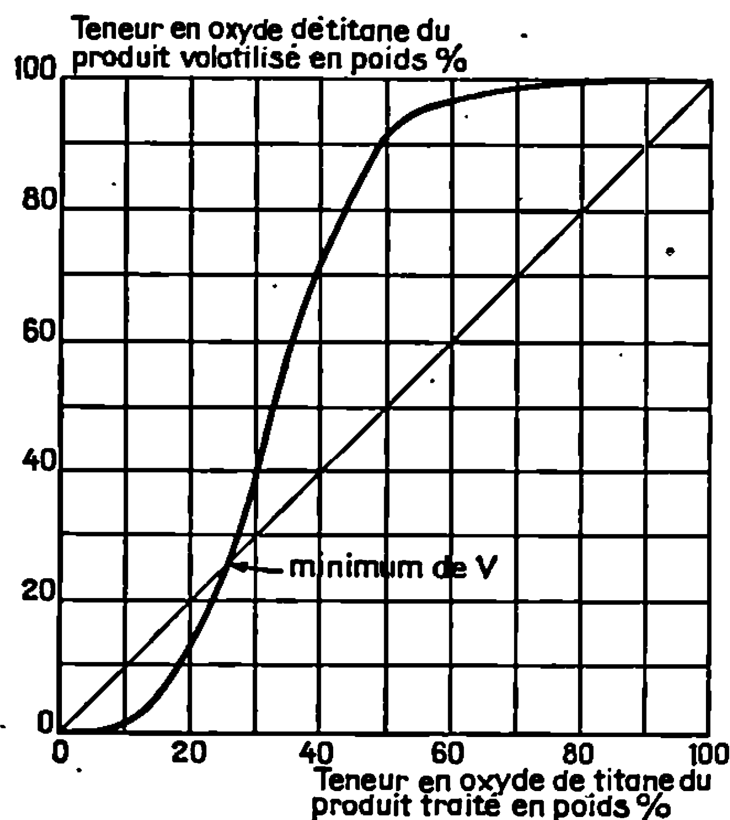


Fig. 2.

2° Les courbes (*fig.* 1 *a*, 2 et 3 *a*) (établies pour une fraction volatilisée de 5 % en poids du produit traité), montrent que les mélanges correspondants aux valeurs minimales de V se volatilisent en gardant leur composition initiale.

3° De part et d'autre de ces compositions singulières, on observe une volatilisation sélective du constituant en excès. Dans chacun des systèmes, il y a donc enrichissement de la fraction volatilisée, d'un côté en La_2O_3, de l'autre en Nb_2O_5, TiO_2 ou Ta_2O_5. On parvient ainsi à des séparations très efficaces, en particulier dans les deux cas suivants :

— Mélanges La_2O_3-Nb_2O_5 riches en Nb_2O_5 (*fig.* 1 *b*). Le mélange à 90 % de Nb_2O_5 donne une fraction volatilisée ne contenant plus que 0,1 % de La_2O_3.

— Mélanges La_2O_3-Ta_2O_5 riches en La_2O_3 : on ne retrouve plus que 170.10^{-6} de Ta_2O_5 dans la phase volatilisée à partir d'un mélange à 10 % de Ta_2O_5 (*fig.* 3 *b*).

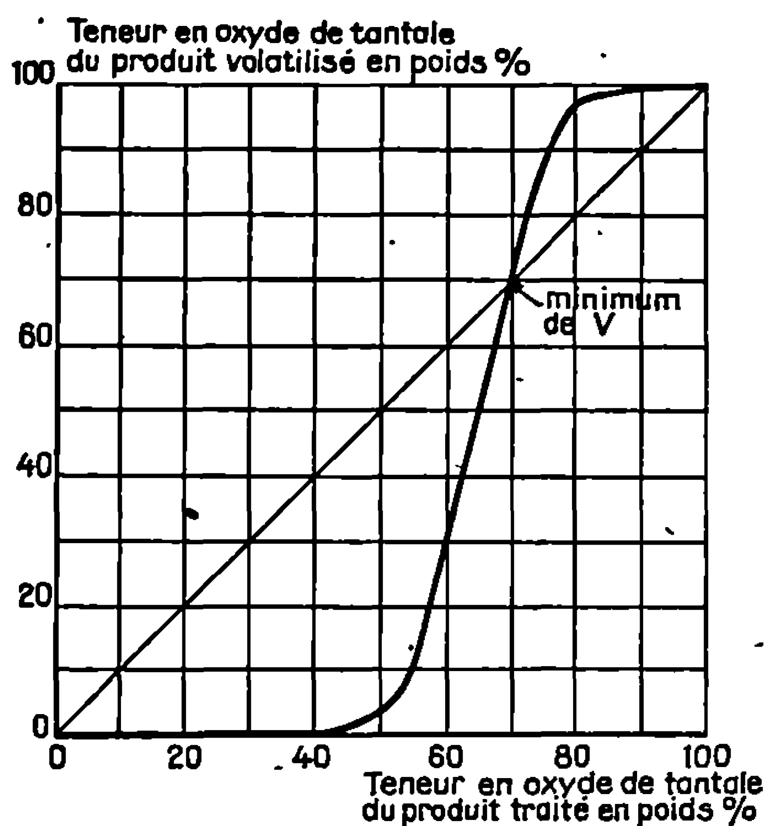


Fig. 3 *a*.

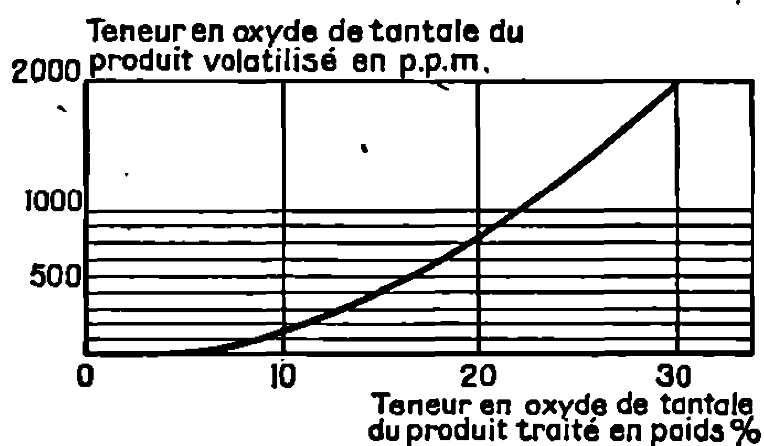


Fig. 3 *b*.

Dans les produits volatilisés, nous avons pu caractériser par diffraction X, les composés La_3NbO_7 et La_2TiO_5, obtenus respectivement à partir des mélanges La_2O_3-Nb_2O_5 et La_2O_3-TiO_2. Ces phases apparaissent à côté de l'oxyde constituant en excès ; les autres phases signalées dans les systèmes correspondants [(6) à (9)], ne sont pas décelées.

Remarquons que les composés observés correspondent approximativement aux compositions pour lesquelles le minimum de volatilité est obtenu. Ces faits sembleraient indiquer la stabilité à haute température de La_3NbO_7 et La_2TiO_5. Cependant cette stabilité en phase liquide ou vapeur est peu vraisemblable.

Par ailleurs, dans le cas des mélanges La_2O_3-Ta_2O_5, la composition singulière ne correspond à aucune des phases caractérisées dans le système (10). Elle est intermédiaire entre celles des composés $LaTaO_4$ et $LaTa_3O_9$.

L'hypothèse de mélanges azéotropiques serait donc à retenir, pour interpréter l'ensemble des phénomènes observés.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) M. SEGUI et F. TROMBE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 107.
(2) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1419.
(3) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1447.
(4) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1516.
(5) F. TROMBE et M. FOËX, *Colloque int. C. N. R. S.*, Bordeaux, septembre 1964.
(6) E. P. SAVCHENKO, N. A. GODINA et E. K. KELLER, *Zh. Prikl. Khim.*, 39 (9), 1966, p. 1919-1920.
(7) A. CHRÉTIEN et D. BODIOT, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 882.
(8) F. QUEYROUX, A. HARARI et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. franç. Céram.*, 72, 1966, p. 37-55.
(9) M. GUILLEN et E. P. BERTAUT, *Bull. Soc. franç. Céram.*, 72, 1966, p. 57-60.
(10) N. S. AFONSKII et M. NEIMAN, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R. Neorg. Mater.*, 3 (7), 1967, p. 1280-1282.

(*Laboratoire de l'Énergie solaire du C. N. R. S., Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire potasse-chlorure de potassium.* Note (*) de MM. **Charles Ruby**, **Albert Sebaoun** et **Jean-Claude Vouillon**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme des équilibres liquide ⇌ solide du système KOH-KCl se présente sous la forme d'un fuseau. Les courbes de liquidus et de solidus montrent un minimum commun à 388°C, pour une composition pondérale de 19 % en chlorure de potassium. KCl fond à 776°C et KOH à 405°C. Une transformation de la potasse se manifeste à 244°C. KOH_α, stable à haute température, donne avec KCl une zone de cristaux mixtes. On observe un eutectoïde à 147°C, pour une composition de 29 % KCl et, dans le domaine de concentration en KCl compris entre 29 et 92,5 %, une lacune de miscibilité à l'état solide avec point critique supérieur à 390°C et 79 % KCl.

Le diagramme des équilibres liquide ⇌ solide du système KOH-KCl a été établi par Scarpa (1) en 1915. G. M. Unzhakov (2) signale, en 1952, l'existence de deux composés à fusion non congruente : 2 KOH, KCl et KOH, KCl. Ce travail conduit à modifier totalement les données de la bibliographie : aucune combinaison n'a été observée entre KOH et KCl.

Ce système s'apparente étroitement aux binaires NaOH-NaCl, NaOH-NaF, KOH-KF et CsOH-CsF, déjà étudiés au laboratoire [(3), (4), (5)].

Les mélanges sont préparés par pesée des constituants anhydres, à partir de produits Prolabo R. P.

On effectue ensuite une série de réchauffements et de refroidissements successifs. Les températures des accidents thermiques sur les courbes température-temps sont portées sur un diagramme en fonction de la composition pondérale en chlorure.

L'analyse thermique permet de déterminer avec précision la courbe de liquidus, la courbe monovariante correspondant à l'équilibre



$$KOH_\beta \rightleftharpoons \text{solution solide } (KOH_\alpha)$$

et le palier eutectoïde :

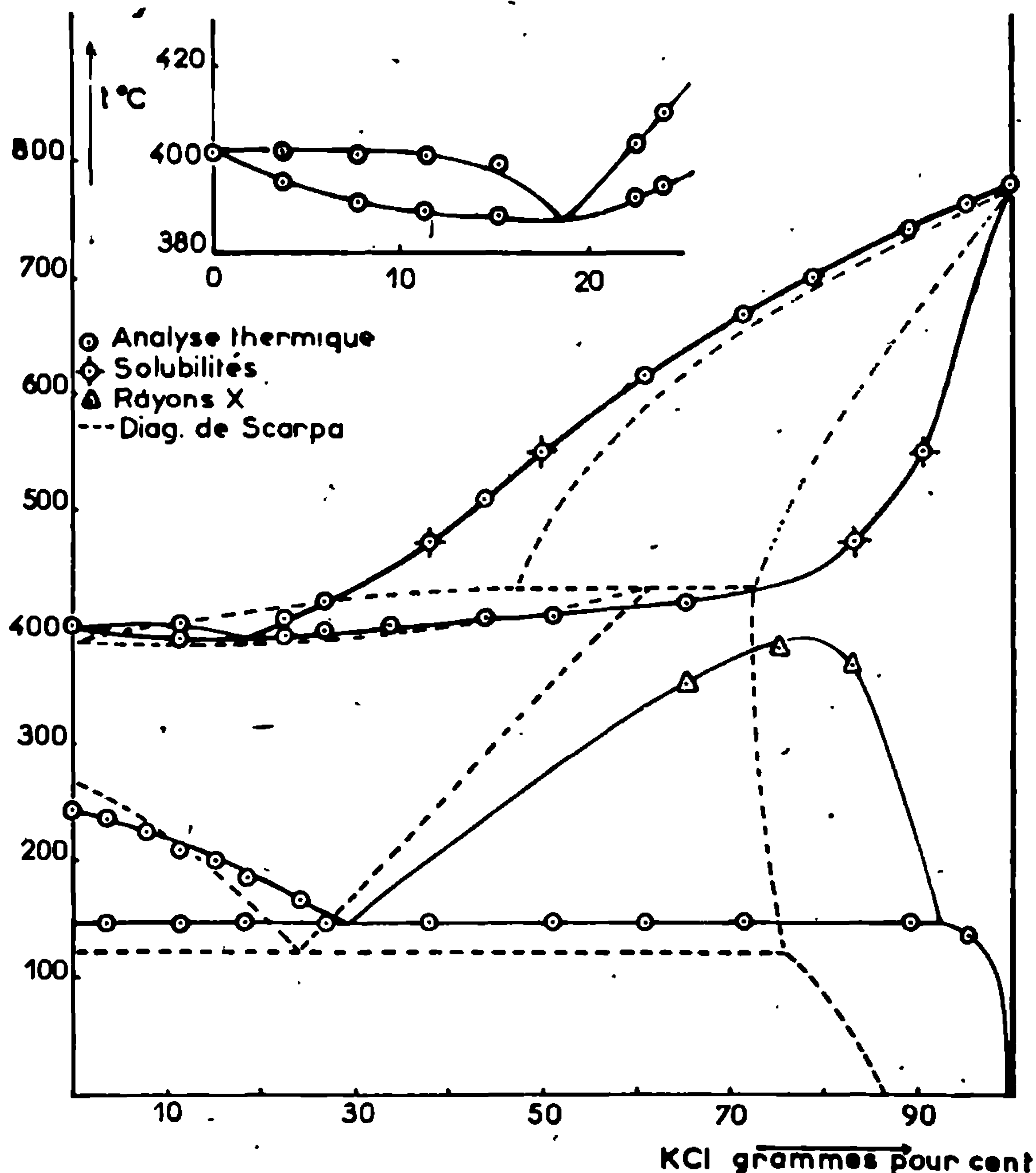


$$\text{solution solide } (KOH_\alpha) \rightleftharpoons KOH_\beta + \text{solution solide } (KCl).$$

Des mesures de solubilités, avec addition d'une impureté radioactive (6), nous ont permis de préciser en même temps, les compositions des phases solide et liquide en équilibre.

L'étude, par analyse thermique, de la zone de démixtion, située au-dessus du palier eutectoïde, n'a permis qu'une détermination approximative des limites de ce domaine : les points expérimentaux y correspondent en effet à des accidents peu marqués et étalés en température. Un tracé précis de cette partie du diagramme a été obtenue par étude aux rayons X. On établit, pour des mélanges de composition convenablement choisie, une série de diagrammes de poudre à différentes températures, dans le domaine où la démixtion se manifeste (7). On examine

alors, en fonction de la température, l'évolution de raies homologues des solutions solides conjuguées. Quand le mélange considéré a la composition du point critique de démixtion, les raies se rapprochent lorsque la température croît, pour se confondre au moment où cesse la démixtion. Si le mélange a une composition différente, on observe un rapprochement des



Le système binaire KOH-KCl.

raies, mais à la fin de la démixtion, l'une des raies disparaît sans rejoindre l'autre. Dans tous les cas, sur le diagramme température-angle de Bragg, on observe une discontinuité au moment où la démixtion cesse. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure en même temps que ceux de Scarpa.

KOH fond à 405°C et présente une transformation allotropique à 244°C [(8), (9)]; KCl fond à 776°C (10).

Le diagramme des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide se présente sous la forme d'un fuseau. Les courbes de liquidus et de solidus montrent un minimum commun à 388°C pour une composition pondérale de 19 % en chlorure

de potassium. Une confirmation du tracé du solidus dans les zones riches en KCl est obtenue par un calcul thermodynamique ([3]). En prenant pour valeur de l'enthalpie de fusion de KCl 6 270 cal/mole ([11]), on trouve que la tangente à la courbe de solidus au point de fusion de KCl passe par le point de coordonnées 95,4 % KCl et 676°C, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux.

Un eutectoïde se manifeste à 147°C et 29 % KCl. Ce palier correspond à un équilibre entre l'hydroxyde β stable à basse température et deux solutions solides dont l'une est très riche en chlorure (92,5 % KCl). Le point critique de démixtion a pour coordonnées 390 ± 2°C et 79 ± 1 % KCl.

(*) Séance du 30 septembre 1968.

([1]) G. SCARPA, *Atti Lincei*, (5), 24, I, 1915, p. 955.
([2]) G. M. UNZHAKOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 87, 1952, p. 791-3.
([3]) R. COHEN-ADAD, C. RUBY et M. J. PICHON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2200.
([4]) C. RUBY, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1172.
([5]) R. COHEN-ADAD et C. RUBY, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1014.
([6]) C. FERLIN, *Thèse*, Lyon, 1965, p. 29.
([7]) R. COHEN-ADAD et A. SEBAOUN (à paraître).
([8]) R. COHEN-ADAD et M. MICHAUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2569.
([9]) M. MICHAUD, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 89.
([10]) H. KEITEL, *N. Jb. Min. Beilagebd*, 52, 1925, p. 378.
([11]) A. S. DWORKIN et M. A. BREDIG, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 269.

(Laboratoire de Physicochimie minérale associé au C. N. R. S. n° 116, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude isotherme des systèmes pseudo-quaternaires* $BaCl_2$-$BaBr_2$-$SrCl_2$-$SrBr_2$ *et* $BaBr_2$-BaI_2-$SrBr_2$-SrI_2. Note (*) de MM. **Bernard Frit**, **Mohamed Moakil-Chbany** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Des domaines d'existence correspondants aux divers types structuraux possibles ont été délimités par voie radiocristallographique dans chacun des systèmes $BaCl_2$-$BaBr_2$-$SrCl_2$-$SrBr_2$ et $BaBr_2$-BaI_2-$SrBr_2$-SrI_2.

Étudiant la miscibilité à l'état solide des halogéno-carbonates de strontium et de baryum que nous avons récemment mis en évidence, nous avons été amenés à préciser par voie radiocristallographique les équilibres isothermes entre phases solides au sein des systèmes $BaCl_2$-$BaBr_2$-$SrCl_2$-$SrBr_2$ et $BaBr_2$-BaI_2-$SrBr_2$-SrI_2 [(1), (2)]. Les rares travaux antérieurs, qui ne concernent que les binaires, sont fragmentaires et ne nous renseignent

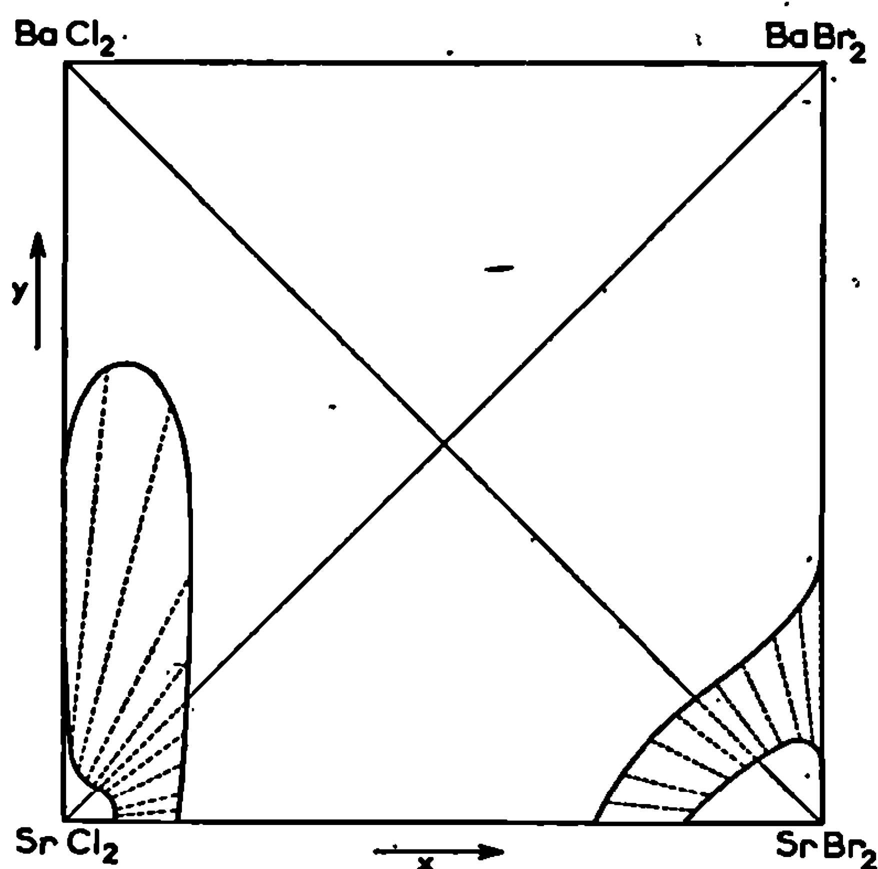


Fig. 1.

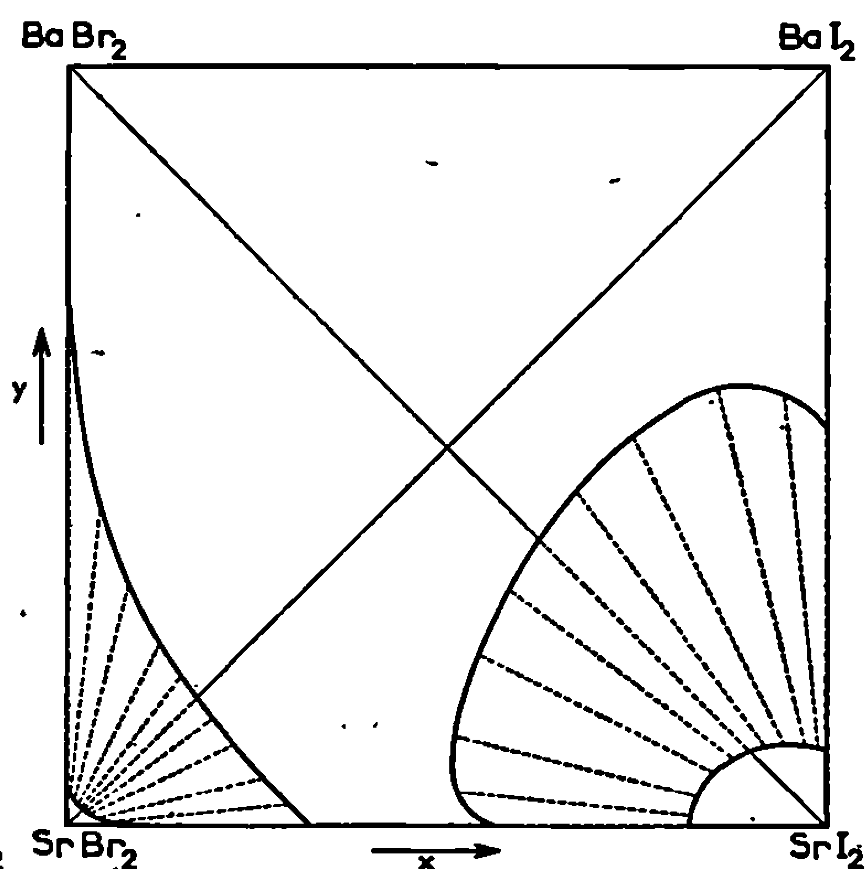


Fig. 2.

le plus souvent que sur l'allure des liquidus [(3) à (6)]. Aucun travail d'ensemble n'avait été effectué à ce jour sur les équilibres entre phases solides.

Tous les halogénures utilisés sont hygroscopiques et doivent être manipulés en boîte à gants après dessiccation en atmosphère rigoureusement anhydre. $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2 sont isotypes et cristallisent dans le système orthorhombique avec le type $PbCl_2$ (groupe P *nma*) (7). $SrCl_2$ a une structure cubique type CaF_2 et $SrBr_2$ une maille quadratique (8), pour laquelle nous proposons après indexation précise du spectre X des paramètres légèrement différents de ceux antérieurement signalés : $a = 11{,}618 \pm 0{,}008$ Å et

$c = 7{,}138 \pm 0{,}006$ Å. Une indexation récente du spectre de SrI_2 montre qu'il cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe de symétrie P *bca* et les paramètres : $a = 15{,}22$ Å, $b = 8{,}22$ Å et $c = 7{,}90$ Å (⁹); après affinement, nous leur attribuons les valeurs : $a = 15{,}273 \pm 0{,}008$ Å, $b = 8{,}249 \pm 0{,}005$ Å et $c = 7{,}898 \pm 0{,}004$ Å.

TABLEAU I.

Domaines d'existence des solutions solides et paramètres (en Å) *des phases limites.*

	Solution solide		
Systèmes.	cubique (type CaF_2).	orthorhombique (type $PbCl_2$).	quadratique (type $SrBr_2$).
$BaCl_{2-x}Br_x$	–	$0 < x < 2$ $a = 7{,}865$ 8,276 $b = 4{,}731$ 4,956 $c = 9{,}421$ 9,919	–
$Sr_{1-y}Ba_yBr_2$	–	$0{,}35 < y < 1$ $a = 8{,}088$ 8,276 $b = 4{,}848$ 4,956 $c = 9{,}644$ 9,919	$0 < y < 0{,}08$ $a = 11{,}618$ 11,65 $c = 7{,}138$ 7,14
$Sr_{1-y}Ba_yCl_{2-x}Br_x$ ... ($x = 2(1-y)$)	–	$0{,}17 < y < 1$ $a = 8{,}012$ 7,865 $b = 4{,}753$ 4,731 $c = 9{,}440$ 9,421	$0 < y < 0{,}08$ $a = 11{,}618$ 11,572 $c = 7{,}138$ 7,075
$Sr_{1-y}Ba_yCl_2$	$0 < y < 0{,}22$ $a = 6{,}977$ 7,065	$0{,}47 < y < 1$ $a = 7{,}72$ 7,865 $b = 4{,}66$ 4,731 $c = 9{,}18$ 9,421	–
$Sr_{1-y}Ba_yCl_{2-x}Br_x$ .... ($x = 2y$)	$0 < y < 0{,}04$ $a = 6{,}977$ 6,999	$0{,}16 < y < 1$ $a = 7{,}69$ 8,276 $b = 4{,}57$ 4,956 $c = 9{,}04$ 9,919	–
$SrCl_{2-x}Br_x$	$0 < x < 0{,}14$ $a = 6{,}977$ 7,007	$0{,}30 < x < 1{,}40$ $a = 7{,}655$ 7,928 $b = 4{,}550$ 4,657 $c = 9{,}012$ 9,251	$1{,}64 < x < 2$ $a = 11{,}480$ 11,618 $c = 6{,}994$ 7,138

Les systèmes pseudo-quaternaires ont été étudiés à températures telles que n'apparaissait aucune phase liquide.

1. ÉTUDE A 600°C DU DIAGRAMME $BaCl_2$-$BaBr_2$-$SrCl_2$-$SrBr_2$. — Le tableau I précise les domaines d'existence des solutions solides orthorhombique, quadratique et cubique pour chacun des six systèmes binaires, ainsi que les paramètres de chaque phase limite.

L'ensemble de ces résultats complétés par l'étude de nombreux segments de composition du type $a\,SrBr_2$, $(1-a)\,BaBr_{2-x}Cl_x$ ou $b\,SrBr_2$, $(1-b)\,Sr_{1-y}Ba_yCl_2$ permet de mettre en évidence trois domaines d'existence correspondant aux trois types structuraux et deux domaines biphasés (*fig.* 1).

TABLEAU II.

Domaines d'existence des solutions solides et paramètres (en Å) *des phases limites.*

Systèmes.	Solution solide : quadratique (type $SrBr_2$).	Solution solide : orthorhombique (type $PbCl_2$).	Solution solide : orthorhombique (type SrI_2).
$BaBr_{2-x}I_x$	–	$0 < x < 2$ $a =$ 8,276 8,922 $b =$ 4,956 5,304 $c =$ 9,919 10,695	–
$Sr_{1-y}Ba_yBr_2$	$0 < y < 0,05$ $a =$ 11,618 11,623 $c =$ 7,138 7,141	$0,67 < y < 1$ $a =$ 8,187 8,276 $b =$ 4,914 4,956 $c =$ 9,779 9,919	–
$Sr_{1-y}Ba_yBr_{2-x}I_x$ ($x = 2y$)	$0 < y < 0,02$ $a =$ 11,618 11,657 $c =$ 7,138 7,158	$0,17 < y < 1$ $a =$ 8,35 8,922 $b =$ 4,85 5,304 $c =$ 9,75 10,695	–
$Sr_{1-y}Ba_yI_2$	–	$0,52 < y < 1$ $a =$ 8,814 8,922 $b =$ 5,256 5,304 $c =$ 10,496 10,695	$0 < y < 0,1$ $a =$ 15,273 15,290 $b =$ 8,249 8,267 $c =$ 7,898 7,925
$Sr_{1-y}Ba_yBr_{2-x}I_x$ ($x = 2(1-y)$)	–	$0,38 < y < 1$ $a =$ 8,656 8,276 $b =$ 4,933 4,956 $c =$ 10,013 9,919	$0 < y < 0,1$ $a =$ 15,273 15,250 $b =$ 8,249 8,225 $c =$ 7,898 7,859
$SrBr_{2-x}I_x$	$0 < x < 0,20$ $a =$ 11,618 11,713 $c =$ 7,138 7,161	$0,64 < x < 1,12$ $a =$ 8,314 8,476 $b =$ 4,818 4,862 $c =$ 9,651 9,795	$1,64 < x < 2$ $a =$ 15,13 15,273 $b =$ 8,12 8,249 $c =$ 7,75 7,898

2. ÉTUDE A 450°C DU SYSTÈME $BaBr_2$-BaI_2-$SrBr_2$-SrI_2. — Les résultats obtenus sont résumés par le tableau II et la figure 2.

Comme il était à prévoir, la solubilité des halogénures augmente avec la température. La prédominance du domaine d'existence des solutions solides de type $PbCl_2$ souligne, d'autre part, la tendance marquée des ions Sr^{2+} et surtout Ba^{2+} à s'entourer de neuf anions halogénures. La coordinence 8 apparaît pour les solutions solides de type $SrCl_2$ ou $SrBr_2$

d'extension plus limitée. Cette remarque est confirmée dans le cas de $BaCl_2$ par l'existence d'une variété de type CaF_2 qui n'est stable qu'à haute température.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) B. FRIT, B. TANGUY et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1967, p. 234.

(2) B. FRIT et M. MOAKIL-CHBANY, *J. Inorg. nucl. chem.* (à paraître).

(3) V. G. BRAUER et O. MÜLLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 295, 1958, p. 218.

(4) E. D. EASTMAN, N. C. MELCHIOR et A. E. STICKLAND, *Chem. Met. of Misc. Materials*, 1, 1950.

(5) K. A. BOL'SHAKOV, P. I. FEDOROV, S. B. STEPINA, L. M. AKULKINA et M. N. SHAKHOVA, *J. Chim. minér. U. R. S. S.*, 7, 1962, p. 605.

(6) O. RUFF et W. PLATO, *Ber. deutsch. Chem. Germ.*, 36, 1903, p. 2357.

(7) E. BRACKETT, T. E. BRACKETT et R. L. SASS, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2132.

(8) R. L. SASS, T. E. BRACKETT et E. BRACKETT, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2862.

(9) H. BARNIGHAUSEN et E. T. RIETSCHEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 354, 1967, p. 23.

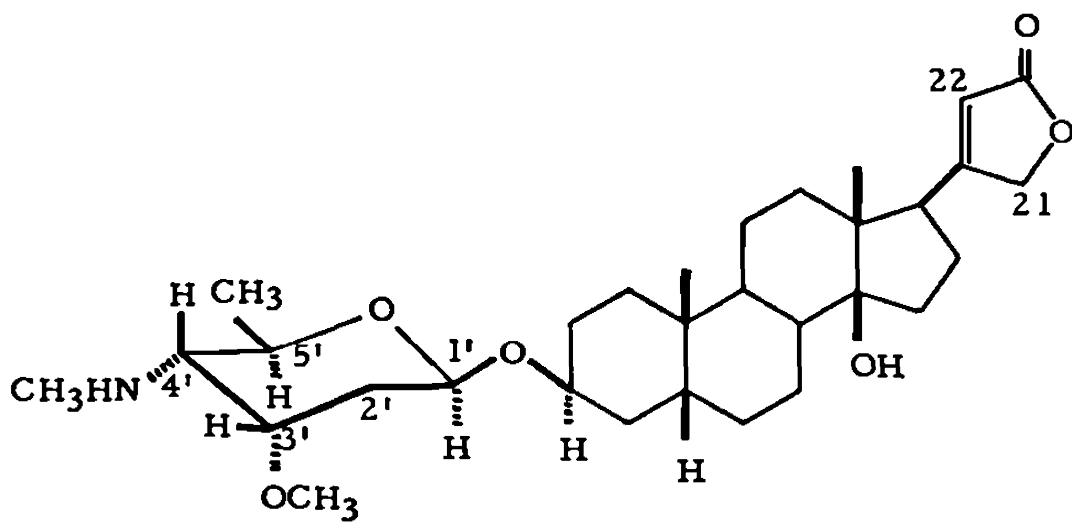
(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S.,* 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (1). *La mitiphylline, premier exemple d'un amino-glyco-cardénolide naturel, isolé des feuilles de l'*Holarrhena mitis *R. Br.* (*Apocynacées*). Note (*) de MM. **Maurice-Marie Janot**, Membre de l'Académie, **Michel Lebœuf**, **André Cavé**, **Rob Wijesekera** et **Robert Goutarel**.

La structure de la mitiphylline résulte de l'union d'un cardénolide, la digitoxigénine, et d'un sucre aminé. Ce sucre aminé est identique à celui décrit à propos de l'holacurtine (2) et la mitiphylline est le (désoxy-4′ méthylamino-4′ β-D-cymaropyranosido)-3β hydroxy-14β card-5β ène-20 (22) olide.

La découverte d'un nouveau type de glyco-alcaloïde stéroïdique (2) caractérisé par l'union d'un amino-sucre et d'une génine stéroïdique, tel que l'holacurtine ou (désoxy-4′ méthylamino-4′ β-D-cymaropyranosido)-3β pregnane-5α ol-14β one-20, conduit à supposer, dans des plantes voisines de la famille des Apocynacées, la présence de glyco-alcaloïdes du même type dans lesquels la génine serait un cardénolide.

Nous décrivons dans cette Note, sous le nom de *mitiphylline*, un glyco-alcaloïde constitué d'une part, par une génine identique à la digitoxigénine et, d'autre part, par le désoxy-4′ méthylamino-4′ D-cymaropyranose, dont la structure a été établie à propos de l'holacurtine (2).



Mitiphylline

La mitiphylline a été extraite des feuilles de l'*Holarrhena mitis* R. Br. récoltées par l'un de nous (R. O. B. W.) dans l'île de Ceylan. C'est une base amorphe donnant une réaction de Legal (nitroprussiate de sodium alcalin) positive, ce qui est caractéristique des cardénolides. Elle répond à la formule brute $C_{31}H_{49}O_6N$ et présente un pouvoir rotatoire, $[\alpha]_D + 20^o$ ($CHCl_3$, $c = 1$).

Les *spectres infrarouges* (lactone à 1740 cm^{-1}) et *ultraviolet* (max. λ217 nm, ε = 12 300) présentent les caractéristiques d'une lactone insaturée à cinq éléments rencontrés dans des cardénolides comme la digitoxigénine.

Le *spectre de masse* confirme la formule brute ($M^+ = 531$) et est surtout caractérisé par un ion à *m/e* 87 (pic de base) radicalaire, $CH_3HN^+{=}CH{-}{}^{\cdot}CH{-}OCH_3$ déjà décrit à propos du spectre de masse de l'holacurtine ([2]) et indiquant la situation vicinale des groupes $NHCH_3$ et OCH_3 dans le sucre aminé lié à la génine.

L'acétylation (anhydride acétique/méthanol/20°) conduit à une N-acétyl mitiphylline cristallisée (acétone aqueuse), F 126-128°, $[\alpha]_D + 38°$ ($CHCl_3$, $c = 2$), $C_{33}H_{51}O_7N$, dont le *spectre de masse* présente un pic moléculaire à *m/e* 573 et dont le pic de base à *m/e* 129 correspond à l'ion radicalaire $CH_3AcN^+{=}CH{-}{}^{\cdot}CH{-}OCH_3$, indiquant que l'acétylation a porté sur la partie sucre aminé de la molécule et non sur la génine.

Cette génine a été obtenue par hydrolyse acide (méthanol chlorhydrique N) de la N-acétyl mitiphylline. Elle est parfaitement identique à la digitoxigénine. La structure complète de la mitiphylline est déduite d'une comparaison entre son spectre de R. M. N. et ceux de l'holacurtine d'une part, pour la partie amino-sucre et de la digitoxigénine, d'autre part, pour la partie stéroïdique :

	Mitiphylline, sucre aminé.		Holacurtine, sucre aminé ([1]).	
Protons.	δ.	Multiplicité.	δ.	Multiplicité.
CH_3 6′	1,26	D (J = 6 Hz)	1,27	D (J = 6 Hz)
N—CH_3 4′	2,38	S	2,41	S
OCH_3 3′	3,37	S	3,41	S
H 1′	4,68	Dd	4,81	Dd
H 3′	3,75	M	3,76	M
H 4′	2,15	Dd	2,13	Dd
H 5′	3,50	Qd	3,58	Qd

	Mitiphylline, stéroïde.		Digitoxigénine, stéroïde.	
CH_3 18	0,87	S	0,87	S
CH_3 19	0,93	S	0,95	S
H 17	2,72	M	2,80	M
H 3α	3,98	M	4,10	M
CH_2 21	4,84	M	4,88	M
H 22	5,83	T	5,85	T

En fait, le spectre de R. M. N. de la mitiphylline est la superposition presque exacte des spectres de la digitoxigénine et de la partie correspondant au sucre aminé de l'holacurtine. Les signaux des différents protons se situent à des emplacements très voisins dans les trois spectres, mais, de plus, ils présentent une multiplicité et des constantes de couplage identiques. L'analyse en R. M. N. des signaux de l'holacurtine avait été faite à 100 MHz et avait permis d'établir la stéréochimie de l'amino-sucre; on peut donc en conclure que la mitiphylline est le (désoxy-4′ méthylamino-4′ β D-cymaropyranosido)-3β hydroxy-14β, card-5β ène-20 (22) olide.

La découverte d'un amino-glyco-cardénolide dans une espèce botanique appartenant à la sous-famille des Échitoïdées est un excellent argument en faveur de la thèse qui fait du genre *Holarrhena*, la souche, parmi les Apocynacées, de la sous-famille des Plumiéroïdées ([4]) particulièrement riche en cardénolides. L'intérêt éventuel d'une activité cardiotonique de la mitiphylline s'accroît du fait qu'il est reconnu que certains glucosides cardiotoniques exercent une activité cytotoxique vis-à-vis des cellules cancéreuses ([5]). Cette activité serait accrue d'une façon significative par la nature de la moitié non stéroïdique des hétérosides. C'est sur la base de ces remarques que vient d'être synthétisé un produit très voisin de la mitiphylline et constitué par l'union de la digitoxigénine avec le didésoxy-4.6 amino-4 D-galactose ([6]).

(*) Séance du 14 octobre 1968.

([1]) Alcaloïdes stéroïdiques LXXXIV : M. Lebœuf, A. Cavé, C. Conreur, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Ann. Pharm. fr.* (sous presse).

([2]) M.-M. Janot, Ph. Devissaguet, Q. Khuong-Huu, J. Parello, N. G. Bisset et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 388.

([3]) Les spectres de R. M. N. ont été exécutés à l'aide du « Varian A-60 », les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$; multiplicité : S, singulet; D, doublet; Dd, doublet dédoublé; Q, quadruplet; M, multiplet non résolu.

([4]) M. Pichon, *Memor. Mus. Hist. Nat. Paris*, 24, 1948, p. 117.

([5]) S. M. Kupchan, R. J. Hemingway et R. W. Doskotch, *J. med. Chem.*, 7, 1964, p. 803.

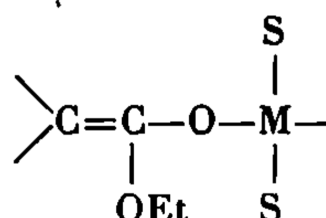
([6]) C. L. Stevens, G. H. Ransford et G. E. Cotowski, *Absiract of papers*, Amer. Chem. Soc., 156th ACS National Meeting, septembre 1968.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, Groupe des Laboratoires du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

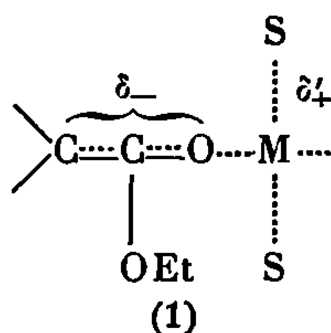
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Reformatsky. Structure du zincique issu du bromacétate d'éthyle.* Note (*) de M. **Marcel Gaudemar** et Mme **Maryvonne Martin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse infrarouge et par R. M. N. des solutions du zincique issu du bromacétate d'éthyle permet d'avancer les hypothèses suivantes : en milieu peu solvatant le métallique serait en majeure partie sous forme autosolvatée, le solvant ne participant pas à la structure; en milieu très solvatant on serait en présence d'un véritable composé C-métallé, le solvant complétant la coordinence du zinc.

Bien que la réaction de Reformatsky soit connue depuis 1887, la structure du métallique intermédiaire n'a pas encore été résolue. Il est souvent admis la formation transitoire d'un énolate :



que nous préférons écrire sous la forme :



(1)

rendant mieux compte de la nature des liaisons. S peut être, soit un solvant du milieu, soit le dérivé carbonylé et la liaison non précisée peut concerner l'halogène ou un groupe organique.

La possibilité de préparer le zincique intermédiaire [(1) à (6)] et de l'étudier par les méthodes spectrales relance de nouveau le problème. Les premiers résultats, que nous allons rapporter ci-dessous, concernent le métallique obtenu à partir du bromacétate d'éthyle et du zinc.

Le spectre de R. M. N. de ce métallique en solution comporte, outre un système triplet-quartet attribuable au groupement $—O—CH_2—CH_3$, une raie correspondant à deux protons (tableau I). Par ailleurs, un second système $—O—CH_2—CH_3$ et une raie CH_3, généralement peu intenses, caractérisent l'acétate d'éthyle dû à une hydrolyse difficile à éviter (tableau I).

La position de la raie CH_2 du zincique est fortement influencée par la nature du solvant; elle passe de $1{,}9\text{-}2{,}0.10^{-6}$ dans les solvants peu solvatants à environ $1{,}2.10^{-6}$ dans les solvants très solvatants.

TABLEAU I.

Déplacements chimiques des protons dans le dérivé zincique de $BrCH_2$-COOEt *et dans le produit d'hydrolyse.*

	—Zn—(CH₂ CO OCH₂ CH₃). (5) (2) (1)			CH₃ CO OCH₂ CH₃. (5') (2') (1')		
Solvant.	δ_1.	δ_2.	δ_5.	$\delta_{1'}$.	$\delta_{2'}$.	$\delta_{5'}$.
Méthylal	1,22	4,14	2,00	1,18	4,09	1,98
Diméthoxyéthane	1,21	4,09	1,93	1,16	4,01	1,91
Dioxanne	–	4,07	1,89	–	–	–
DMSO	1,04	3,82	1,17	1,12	4,00	–
HMPT	1,10	3,80	1,21	1,23	4,09	2,02

D'autre part, une variation de la température entre — 60° et + 40° dans le méthylal et entre — 40° et + 60° dans le diméthoxyéthane (DME) ne modifie pas sensiblement les déplacements chimiques. Seul un élargissement de la raie CH_2 semble se manifester aux basses températures.

La même dualité vis-à-vis des solvants apparaît en spectrographie infrarouge.

Dans le méthylal, le THF, le DME et le dioxanne, le métallique est caractérisé par deux bandes fortes, vers 1600 et 1560 cm^{-1}, et par une bande très faible à 1657 cm^{-1}. Au sein du DMSO ou du HMPT l'absorption forte remonte dans la région 1660-1680 cm^{-1}, tandis que subsistent des bandes très faibles à 1618-1619 cm^{-1} et à 1570 cm^{-1}. Dans tous les cas, un pic généralement faible, vers 1740 cm^{-1}, caractérise l'acétate d'éthyle d'hydrolyse, acétate déjà mis en évidence par R. M. N. Les nombres d'onde sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Nombres d'ondes caractérisant le zincique du bromacétate d'éthyle.

Solvant.			
Méthylal	1657 tf	1597 F	1562 F / 1554 F
THF	1657 tf	1596 F	1568 M
Dioxanne	1657 tf	1593 F	1563 F
DME	1657 tf	1596 F	1564 F
DMSO	1661 F	1618 f	1570 tf
HMPT	1677 F	1619 f	1570 tf

F, forte; M, moyenne; f, faible; tf, très faible.

Quelques remarques faites au cours de cette étude nous paraissent être importantes.

1° Les changements de solvatation mettant en jeu le méthylal, le dioxanne, le DME et le THF se font sans manifestation thermique considérable (ce qui n'est pas le cas, par exemple, quand du THF est ajouté au bromure d'éthyl-magnésium dans le méthylal) et sans modification notable des spectres. Par contre, le fait d'ajouter du DMSO ou du HMPT

au zincique du bromacétate d'éthyle dans le méthylal se traduit par un échauffement important et une modification complète des spectres dans leurs parties caractéristiques.

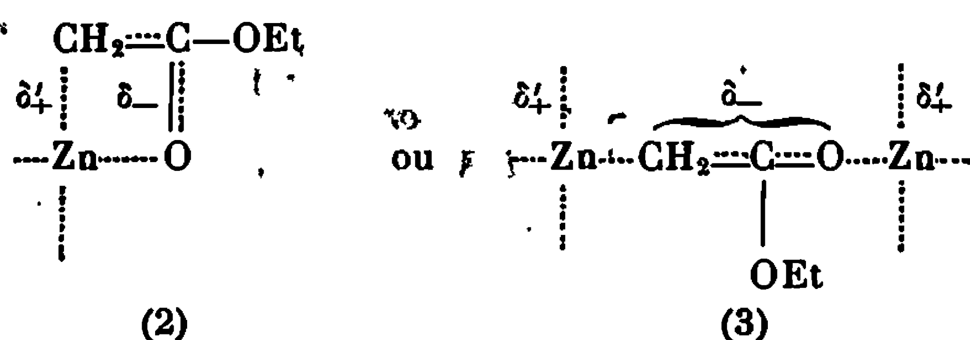
2° Dans le méthylal, le THF, le dioxanne et le DME les spectres infrarouges rappellent ceux des chélates magnésiens ou zinciques issus du malonate ou du bromo-malonate d'éthyle [7].

3° Les déplacements chimiques du groupe CH_2 et l'unicité de raie paraissent difficilement compatibles avec une structure de type (1).

D'autre part, dans un équilibre dynamique rapide [8] entre deux structures C ou O métallées, on attendrait une variation des déplacements chimiques avec la température; or ceux-ci sont peu perturbés.

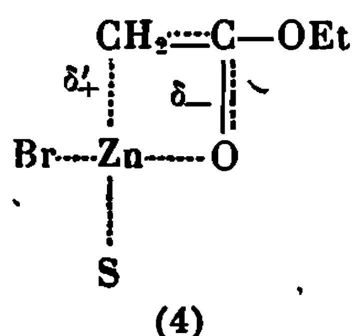
Ces remarques nous suggèrent les interprétations suivantes.

Un solvant peu solvatant pourrait ne pas participer à la structure du métallique; le zinc serait alors tétracoordonné par autosolvatation intra ou intermoléculaire, d'où les schémas :



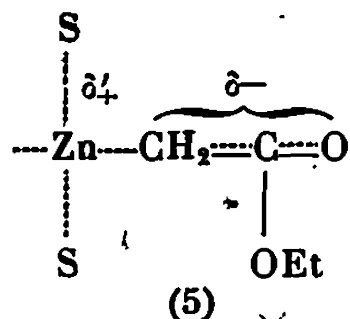
(2) (3)

Toutefois, les manifestations thermiques faibles, mais non négligeables, qui ont lieu quand le méthylal est remplacé par le DME et surtout par le THF, ne nous permettent pas de rejeter complètement des entités où une seule molécule de solvant participerait à la structure :



(4)

Dans un solvant très solvatant il y aurait rupture de l'autosolvatation et formation d'un véritable composé C-métallé :



(5)

Il faut remarquer que dans les structures (2), (3), (4) ou (5), caractérisées par une délocalisation électronique importante, la rotation autour de la liaison C—C se ferait cependant assez rapidement pour que soit observé un déplacement chimique moyen du groupe méthylène.

Enfin, l'examen du tableau II permet d'envisager un équilibre entre les structures (2), (3) ou (4) d'une part, et (5) d'autre part. En milieu peu solvatant cet équilibre serait très en faveur de (2), (3) ou (4), aux dépens de (5); ce serait l'inverse en milieu très solvatant.

Bien entendu, ces interprétations ne sont encore que provisoires, un gros travail restant à faire pour les confirmer.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) A. Siegel et H. Keckeis, *Monatsh*, 84, 1953, p. 910.
(2) C. A. Grob et P. Brenneisen, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1184.
(3) W. R. Vaughan, S. C. Bernstein et M. E. Lorber, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1790.
(4) M. Gaudemar et J. Curé, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 213.
(5) J. Curé et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 97.
(6) J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3244.
(7) F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3065.
(8) J. E. Norlander et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1769.

(*Laboratoire de Synthèse organométallique, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard,* Bâtiment F, *Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences, 38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques chlorosulfates d'aryle.* Note (*) de Mme GINETTE DOUCET-BAUDRY, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et étude par spectrométrie infrarouge et ultraviolette de quelques nouveaux chlorosulfates obtenus à partir de phénol, crésol et xylénol chlorés.

La préparation des chlorosulfates d'aryle de formule générale Ar—OSO_2Cl a été réalisée pour la première fois par L. Denivelle [1]. Cet auteur a préparé et étudié les propriétés chimiques des chlorosulfates obtenus à partir des phénols suivants : paracrésol, métacrésol, *o*-chlorophénol, *p*-nitrophénol, gaïacol, salicylate de méthyle, β-naphtol et pyrocatéchine.

Ayant besoin de chlorosulfates pour nos travaux de laboratoire, nous avons mis à profit les recherches précédentes en les appliquant à des phénols chlorés et plus précisément au dichloro-2.4 phénol, au trichloro-2.4.6 phénol, au pentachlorophénol, au chloro-4 méthyl-3 phénol, au chloro-4 diméthyl-3.5 phénol et au dichloro-2.4 diméthyl-3.5 phénol.

Nous avons adopté la méthode décrite par L. Denivelle qui consiste à faire réagir le chlorure de sulfuryle avec les dérivés sodés des différents phénols obtenus anhydres par entraînement azéotropique avec du toluène.

Il ne semble pas que les chlorosulfates d'aryle aient été étudiés depuis leur découverte. Notre but n'était pas seulement de préparer de nouveaux chlorosulfates, mais de faire une étude générale physicochimique de cette classe de composés. En 1960, Waddington et Klanberg [2] ont étudié les spectres infrarouges de $[(CH_3)_4N]$ $[SO_3Cl]$ et $[PCl_4]$ $[SO_3Cl]$ et Steger [3] l'année dernière celui du chlorosulfate de sodium $NaSO_3Cl$, c'est-à-dire de chlorosulfates ioniques caractérisés par l'anion $[SO_3Cl]^{\ominus}$. Nous nous sommes proposé d'étudier les spectres infrarouges et ultraviolets du chlorosulfate de phényle déjà décrit et des chlorosulfates que nous avons préparés.

En ce qui concerne les spectres infrarouges, signalons que les composés présentent tous deux bandes de forte intensité que nous n'avons pas pu attribuer à un mode de vibration déterminé mais que nous pensons imputables au groupement — OSO_2Cl : la première bande se situe entre 1100 et 1135 cm^{-1} et la deuxième bande entre 590 et 610 cm^{-1}. D'autre part, nos chlorosulfates, sauf celui de phényle, présentent tous une bande de forte intensité située entre 805 et 837 cm^{-1} que nous avons attribuée sous toute réserve à la vibration de valence ν(C—Cl) aromatique.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur l'appareil « Beckman » IR 9 et les spectres ultraviolets sur l'appareil « Beckman » DB.

L'élément chlore a été dosé très exactement au moyen du peroxyde de sodium dans la bombe de Parr, sauf pour le chlorosulfate de pentachlorophényle.

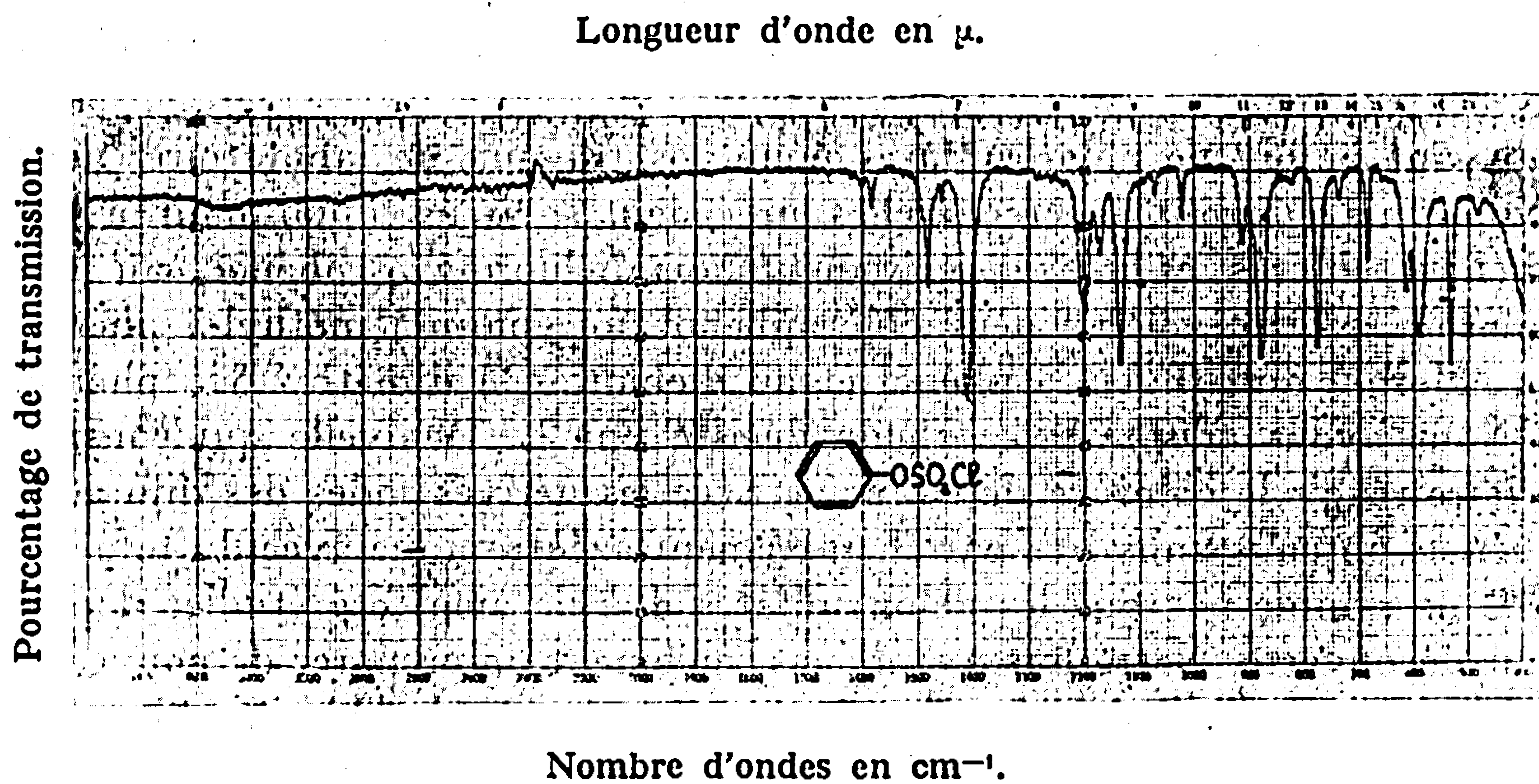
Nous donnons comme exemple le spectre infrarouge du chlorosulfate de phényle; pour les autres chlorosulfates, nous donnons seulement les valeurs des bandes caractéristiques et en spectrographie ultraviolette les valeurs des λ_{max} et ε_{max} (Solvant : heptane).

Chlorosulfate de phényle : $É_{12}$ 102°; $n_D^{22,5}$ 1,5191; $d_4^{22,5}$ 1,398; R. M. exp. 41,79, calc. 42,26.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(-SO_2-)$ 1412 cm^{-1}, $\nu_s(-SO_2-)$ 1198 cm^{-1}, 5 γ(C—H) 777 et 685 cm^{-1}. Autres bandes remarquables : 1137 et 590 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 218 nm, ε 4 023; 257 nm, ε 342; 263 nm, ε 261; 284 nm, ε 196; 290 nm, ε 143.

Longueur d'onde en μ.



Nombre d'ondes en cm^{-1}.

Chlorosulfate de dichloro-2.4 phényle : $É_{25}$ 158-159°; Rdt 19 %; $n_D^{21,5}$ 1,5539; $d_4^{21,5}$ 1,601; R. M. exp. 52,34, calc. 52,40.

Analyse : $C_6H_3Cl_3O_3S$, calculé %, Cl 40,73; trouvé %, 41,18.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(-SO_2-)$ 1425 cm^{-1}, $\nu_s(-SO_2-)$ 1190 cm^{-1}, 1 γ(C—H) 882 cm^{-1}, 2 γ(C—H) 825 cm^{-1}. Autres bandes remarquables : 1100, 805 et 600 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 216 nm, ε 11644; 226 nm, ε 8 088; 275 nm, ε 685; 283 nm, ε 702; 294 nm, ε 283.

Chlorosulfate de trichloro-2.4.6 phényle : $É_6$ 144-145°; Rdt 33 %; $n_D^{21,5}$ 1,5684; $d_4^{21,5}$ 1,695; R. M. exp. 57,16, calc. 56,86.

Analyse : $C_6H_2Cl_4O_3S$, calculé %, Cl 47, 97; trouvé %, 47,74.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(-SO_2-)$ 1430 cm^{-1}, $\nu_s(-SO_2-)$ 1195 cm^{-1}, 1 γ(C—H) 882 cm^{-1}. Autres bandes remarquables : 1130, 810 et 610 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 206 nm, ε 21 553; 228 nm, ε 11864; 276 nm, ε 272; 282 nm, ε 194; 291 nm, ε 67.

Chlorosulfate de pentachlorophényle : $É_6$ 179-180°, F 54-55°; Rdt 37 %.

Analyse : $C_6Cl_6O_3S$, calculé %, Cl 58,36; trouvé %, 57,53. Hydrolyse alcaline : calculé %, Cl 9,73; trouvé %, 9,70.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(-SO_2-)$ 1430 cm^{-1}, $\nu_s(-SO_2-)$ 1188 cm^{-1}. Autres bandes remarquables : 1130, 812 et 600 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 218 nm, ε 44 536; 231 nm, ε 19 314; 241 nm, ε 9 415; 294 nm, ε 336; 303 nm, ε 379.

Chlorosulfate de chloro-4 méthyl-3 phényle : $É_5$ 131,5-132°; Rdt 28 %; $n_D^{21,5}$ 1,5351; $d_4^{21,5}$ 1,446; R. M. exp. 51,90, calc. 51,75.

Analyse : $C_7H_6Cl_2O_3S$, calculé %, Cl 29,42; trouvé %, 29,76.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(-SO_2-)$ 1420 cm^{-1}, $\delta_s(-CH_3)$ 1382 cm^{-1}, $\nu_s(-SO_2-)$ 1196 cm^{-1}, 1 γ(C—H) 878 cm^{-1}, 2 γ(C—H) 832 cm^{-1}. Autres bandes remarquables : 1120, 810 et 598 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 207 nm, ε 9 662; 227 nm, ε 6 328; 270 nm, ε 654; 278 nm, ε 506; 287 nm, ε 60.

Chlorosulfate de chloro-4 diméthyl-3.5 phényle : $É_{10}$ 158°, F 77°; Rdt 52 %.

Analyse : $C_8H_8Cl_2O_3S$, calculé %, Cl 27,81; trouvé %, 27,98.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(-SO_2-)$ 1407 cm^{-1}, $\delta_s(-CH_3)$ 1380 cm^{-1}, $\nu_s(-SO_2-)$ 1193 cm^{-1}, 1 γ(C—H) 871 cm^{-1}. Autres bandes remarquables : 1130, 835 et 600 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 209 nm, ε 11 862; 228 nm, ε 6 200; 266 nm, ε 733; 275 nm, ε 437; 290 nm, ε 66.

Chlorosulfate de dichloro-2.4 diméthyl-3.5 phényle : $É_3$ 145-147°; Rdt 19 %; n_D^{22} 1,5548; d_4^{22} 1,509; R. M. exp. 61,56, calc. 61,24.

Analyse : $C_8H_8Cl_3O_3S$, calculé %, Cl 36,74; trouvé %, 36,74.

Spectre infrarouge : $\nu_{as}(-SO_2-)$ 1425 cm^{-1}, $\delta_s(-CH_3)$ 1387 cm^{-1}, $\nu_s(-SO_2-)$ 1190 cm^{-1}, 1 γ(C—H) 870 cm^{-1}. Autres bandes remarquables : 1100, 817 et 605 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 209 nm, ε 12 155; 232 nm, ε 7 645; 276 nm, ε 714; 286 nm, ε 563; 298 nm, ε 100.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

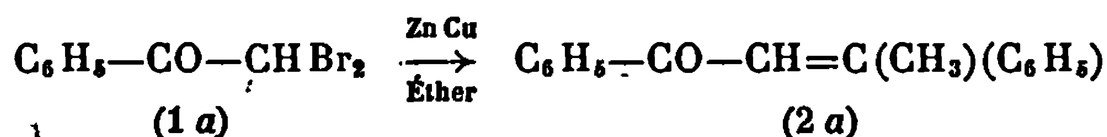
(1) L. DENIVELLE, *Thèse*, Paris, 1937.
(2) T. C. WADDINGTON et F. KLANBERG, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2339.
(3) E. STEGER, I. C. CIUREA et A. FADINI, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 350, 1967, p. 225.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.)

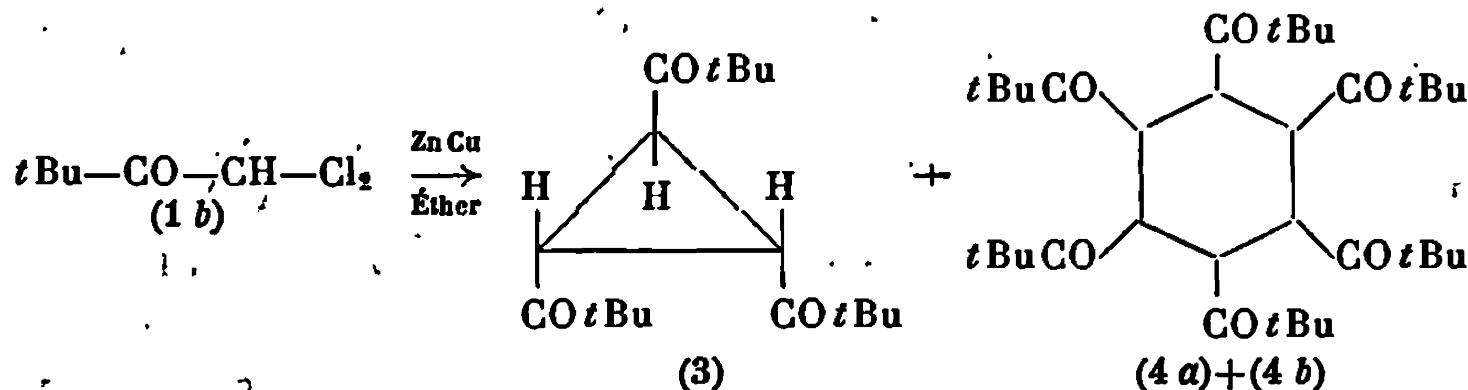
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du couple zinc-cuivre sur la pinacoline α-dichlorée. Obtention de* trans-*tripivalylcyclopropane et d'hexapivalylcyclohexane.* Note (*) de Mme MICHELINE CHARPENTIER-MORIZE et M. JEAN SANSOULET, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'action du couple zinc-cuivre sur la pinacoline α-dichlorée conduit au *trans*-tripivalylcyclopropane et à l'hexapivalylcyclohexane. Ce dernier, dans des expériences apparemment identiques est, soit un isomère presque pur, soit un mélange en parties sensiblement égales de deux isomères; ce mélange se transforme thermiquement en *trans*-tripivalylcyclopropane.

Un travail récent ([1]) signale que l'action du couple zinc-cuivre sur le dibromure de phénacyle (1 *a*) conduit aux *cis* et *trans*-dypnones (2 *a*).



Nous avons constaté, pour notre part, que le pinacoline α-dichlorée (1 *b*), en présence de ce même réactif conduit au tripivalylcyclopropane *trans* (3) et, d'autre part, à un mélange de deux isomères de 1.2.3.4.5.6-hexapivalyl-cyclohexane (4 *a*) et (4 *b*).



Il faut signaler que selon les cas, dans des conditions réactionnelles *apparemment* identiques, les proportions relatives de (3), (4 *a*) et (4 *b*) varient. Cette non-reproductibilité n'est encore pas expliquée (à titre d'exemple, nous décrirons deux réactions dans la partie expérimentale, ici indispensable). Il nous paraît important d'attirer l'attention sur la propriété inattendue du composé cyclohexanique (4) de se transformer sous l'action de la chaleur en dérivé cyclopropanique (3) (*voir* partie expérimentale).

L'attribution de la structure cyclohexanique à (4) a été faite d'après les propriétés physiques suivantes de ce composé :

Analyse élémentaire : L'analyse correspond à celle d'un polymère (tBu—CO—CH)^n ou $(C_6H_{10}O)^n$.

Fusion (décomposition) > 300°; pas de différence entre un isomère pur et un mélange des deux isomères (4 *a*) et (4 *b*).

Infrarouge : Un isomère pur ou un mélange de (4 *a*) et (4 *b*) donnent des spectres superposables : bande ν_{C-H} à 3 030 cm^{-1}; bande $\nu_{C=O}$ à 1700 et 1685 cm^{-1}.

R. M. N. : Spectres enregistrés sur un appareil « Varian » A-60 et effectués dans $CHCl_3$ (référence T. M. S.) :

(4 *a*) 1 singulet à $1,22.10^{-6}$ (9 H); 1 singulet à $2,62.10^{-6}$ (1 H);
(4 *b*) 1 singulet à $1,04.10^{-6}$ (9 H); 1 singulet à $2,78.10^{-6}$ (1 H).

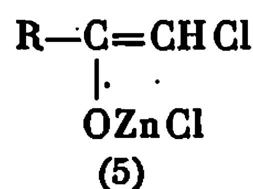
Rayons X : Les résultats préliminaires obtenus par M. Guilhem [3] sont compatibles avec la structure cyclohexanique.

Spectre de masse : Spectre très semblable à celui de (3) : pas de pic supérieur à $m/e = 294$, ce dernier correspondant au pic moléculaire de (3). Cette similitude de spectre de masse suggère la transformation (4) → (3) dans le spectrographe.

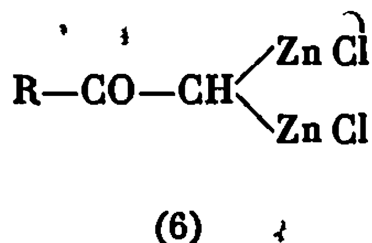
La très faible solubilité de (4) dans la plupart des solvants utilisés pour les mesures cryoscopiques ou osmométriques n'a pas permis de déterminer sa masse molaire.

Le composé (3) a été identifié par rapport à un échantillon authentique [2].

L'obtention du dérivé cyclopropanique (3) lors de ces réactions implique l'existence intermédiaire, soit d'un énolate chlorozincique (5), soit d'un dérivé chlorométallique « carbénoïde » (6) [[4], [5]], ces deux entités réagissant



(5)



(6)

respectivement par un mécanisme ionique ou par un mécanisme carbénique. Les mécanismes impliqués seraient analogues à ceux proposés lors de la déshalogénation de la pinacoline α-bromée par une base forte [[2], [6], [1]], réaction conduisant également à la formation du dérivé cyclopropanique (3).

Ce travail sera poursuivi dans plusieurs directions :

1° La détermination de la configuration des isomères (4 *a*) et (4 *b*) sera entreprise;

2° Afin d'élucider le mécanisme de la transformation thermique de (4) en (3), on étudiera les conditions exactes de cette réaction et sa généralisation éventuelle à d'autres dérivés cyclohexaniques hexasubstitués.

Partie expérimentale. — *Mode opératoire général.* — 2 g de couple Zn-Cu [7] sont mis en suspension dans 25 ml d'éther anhydre par agitation magnétique, un cristal d'iode est ajouté; après disparition de la coloration brune, 5 g (0,0295 mole) de pinacoline α-dichlorée en solution dans 25 ml d'éther anhydre sont additionnés rapidement.

Le mélange est chauffé 6 jours dans l'éther à reflux. Au bout de ce temps, il s'est formé un précipité blanchâtre (A) qui est essoré et lavé à l'éther.

La solution éthérée est lavée (NH_4Cl, $HNaCO_3$ et H_2O), puis séchée (Na_2SO_4). L'élimination de l'éther donne un produit essentiellement constitué de (3) [souillé de (4)]. Le précipité (A) est extrait au chloroforme pendant 48 h dans un appareil de Kumagawa. Après distillation du chloroforme, on obtient l'oligomère (4), souillé de traces de (3).

Expérience 1 (effectuée à partir de 5 g de pinacoline α-dichlorée).

a. Analyse de la fraction éthérée : 1,37 g de produit brut est isolé. Une analyse par C. P. G. montre que cette fraction contient principalement le dérivé cyclopropanique (3).

b. Analyse de la fraction chloroformique : 200 mg de (4) sont obtenus (Rdt 7 %), le spectre de R. M. N. montre que le rapport (4 *a*)/(4 *b*) est voisin de 1.

Expérience 2 (effectuée à partir de 10 g de pinacoline α-dichlorée).

a. Analyse de la fraction éthérée : 2,8 g de produit brut sont isolés; par cristallisation dans l'éthanol, 794 mg de (3) sont obtenus (Rdt 14 %).

b. Analyse de la fraction chloroformique : Deux extractions successives de (A) ont conduit, après élimination du solvant, à 1,8 g de (4) (Rdt 48 %).

Analyse : pour $(C_6H_{10}O)^n$, calculé %, C 73,43; H 10,27; O 16,30; trouvé %, C 73,26; H 10,33; O 16,41.

Un spectre R. M. N. effectué sur le produit cristallisé dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) montre la seule présence de l'isomère (4 *a*) [l'isomère (4 *b*) n'a pu être isolé du solvant de cristallisation].

L'échantillon (4 *a*) obtenu dans cette expérience a été étudié par spectrographie de rayons X.

Transformation thermique de (4) *en* (3). — Après chauffage en tube scellé pendant 2 h à 220° d'un mélange en parties sensiblement égales de (4 *a*) et de (4 *b*), une analyse du produit obtenu par C. P. G. (colonne SE 52, 5 %) et par infrarouge montre que (4) s'est transformé à plus de 90 % en (3).

(*) Séance du 30 septembre 1968.

(1) R. J. DE PASQUALE, *Thèse*, New Brunswick, New Jersey, 1965.
(2) M. CHARPENTIER-MORIZE et P. COLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1982.
(3) M. GUILHEM, Laboratoire de Cristallochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.
(4) H. HEANEY, *Organometallic. Chem. Rev.*, 1, 1966, p. 27-42.
(5) C. FAUVEAU, Y. GAULT et F. GAULT, *Tetr. Leit.*, 1967, p. 3149.
(6) R. DOUKHAN, *Thèse 3e cycle*, Orsay, 1967.
(7) *Org. Synth.*, 41, 1961, p. 72.

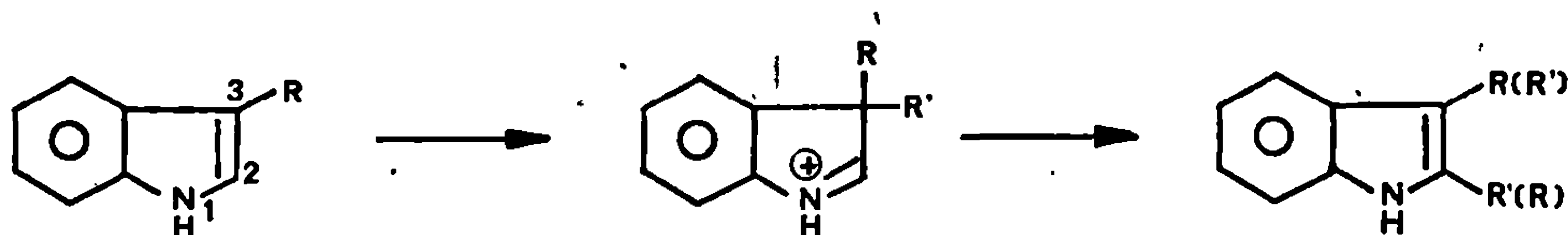
(Laboratoire de Réactivité et Mécanismes en Chimie organique;
Groupe de Laboratoires du C. N. R. S.,
2, rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isolement d'une indolénine dans l'alcoylation du diméthyl-2.3 indole par les hydroxyméthyl- et chlorométhyl-phénols.* Note (*) de MM. **Michel Wakselman**, **Guy Decodts** et **Michel Vilkas**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'hydroxyméthyl-2 diméthyl-4.6 phénol ou le chlorométhyl-2 diméthyl-4.6 phénol réagissent avec le diméthyl-2.3 indole pour donner le même produit cyclique 9.

Dans le cas de l'hydroxyméthyl-4 diméthyl-2.6 phénol et du chlorométhyl-4 diméthyl-2.6 phénol, l'indolénine 12 provenant d'une substitution en 3 a été isolée.

Dans les composés indoliques les substitutions électrophiles s'effectuent principalement sur la position 3. Si celle-ci est déjà occupée il y a formation d'un composé disubstitué en 2.3. Jackson et Smith [1] rejettent la possibilité d'une substitution directe en 2 et proposent un mécanisme en deux temps; dans une première étape substitution en 3, puis transposition de l'indolénine ainsi formée :



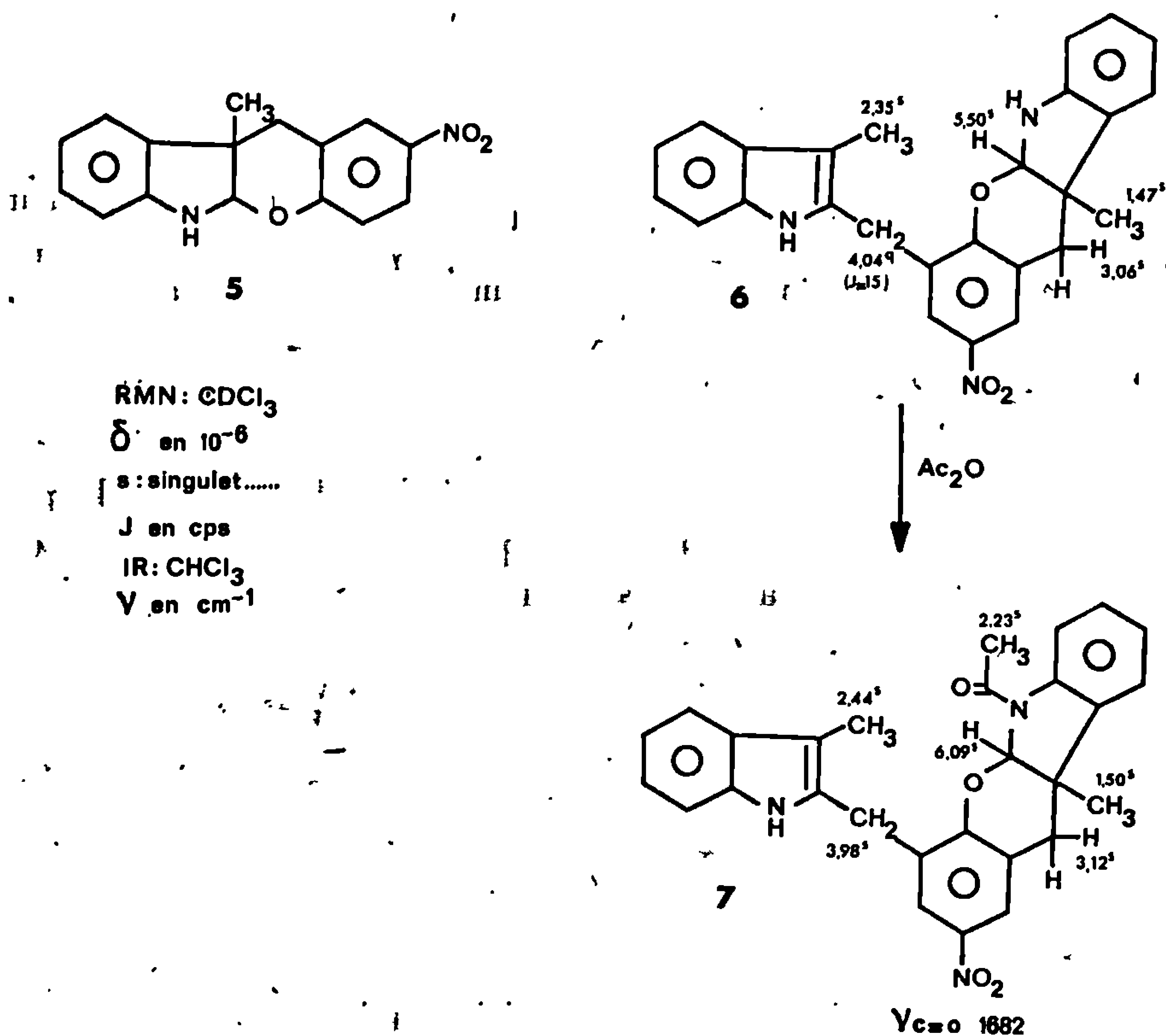
Ces auteurs ont montré que la transposition acidocatalysée des indolénines est intramoléculaire et que l'aptitude migratrice des différents substituants est la même que celle observée pour la transposition de Wagner-Meerwein.

Les substitutions que nous avions observées dans les réactions des composés indoliques avec les hydroxyméthyl-phénols et avec les chlorométhyl-phénols peuvent aussi s'interpréter par ce mécanisme. A froid, en présence d'éthérate de trifluorure de bore, les ortho- et para-hydroxyméthyl-phénols alcoylent l'indole en 3 [2]; dans les mêmes conditions le scatole est substitué en 2 [3]. En milieu aqueux à pH 3,5 les chlorométhyl-phénols réagissent sur la position 3 de l'indole [4]; le scatole est substitué en 2 par réaction avec les chlorures 2 et 4.

Par analogie nous avions proposé une structure disubstituée en 2.3 pour le produit provenant de la réaction du scatole avec le chlorométhyl-2 nitro-4 phénol. Un réexamen du spectre R. M. N. indique qu'en fait il s'agit du composé 5 résultant d'une alcoylation en 3 suivie d'une cyclisation intramoléculaire, avec jonction *cis* préférentielle des cycles, comme

l'ont montré Witkop et coll. [(5), (6)] dans une étude sur le mode d'action du réactif de Koshland, le bromométhyl-2 nitro-4 phénol (réactif spécifique du tryptophane).

Dans le cas de la réaction du scatole avec le dibromométhyl-2.6 nitro-4 phénol, une formule dissymétrique 6 provenant à la fois d'une transposition 3 → 2 et d'une cyclisation rendrait compte du dédoublement des

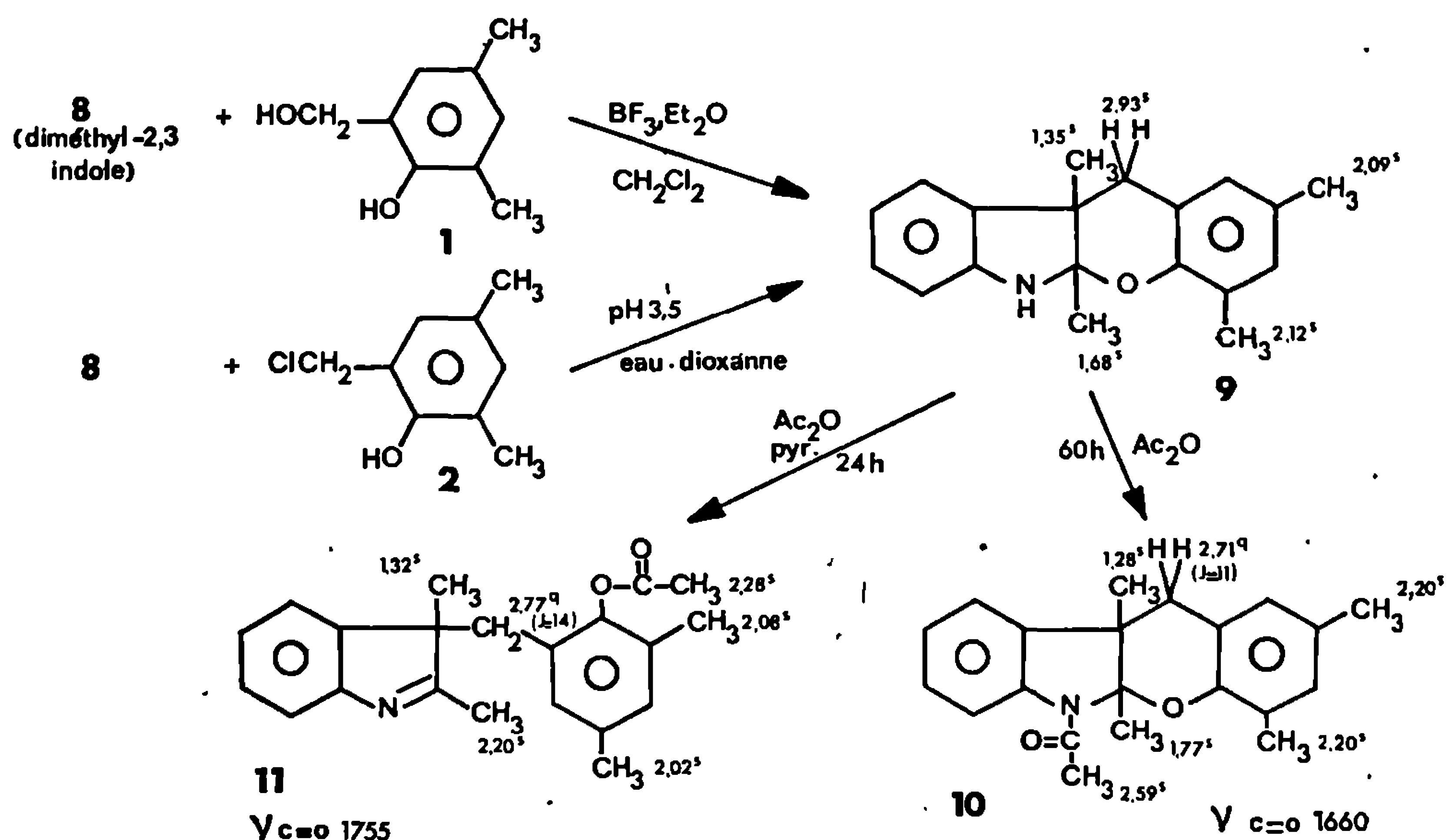


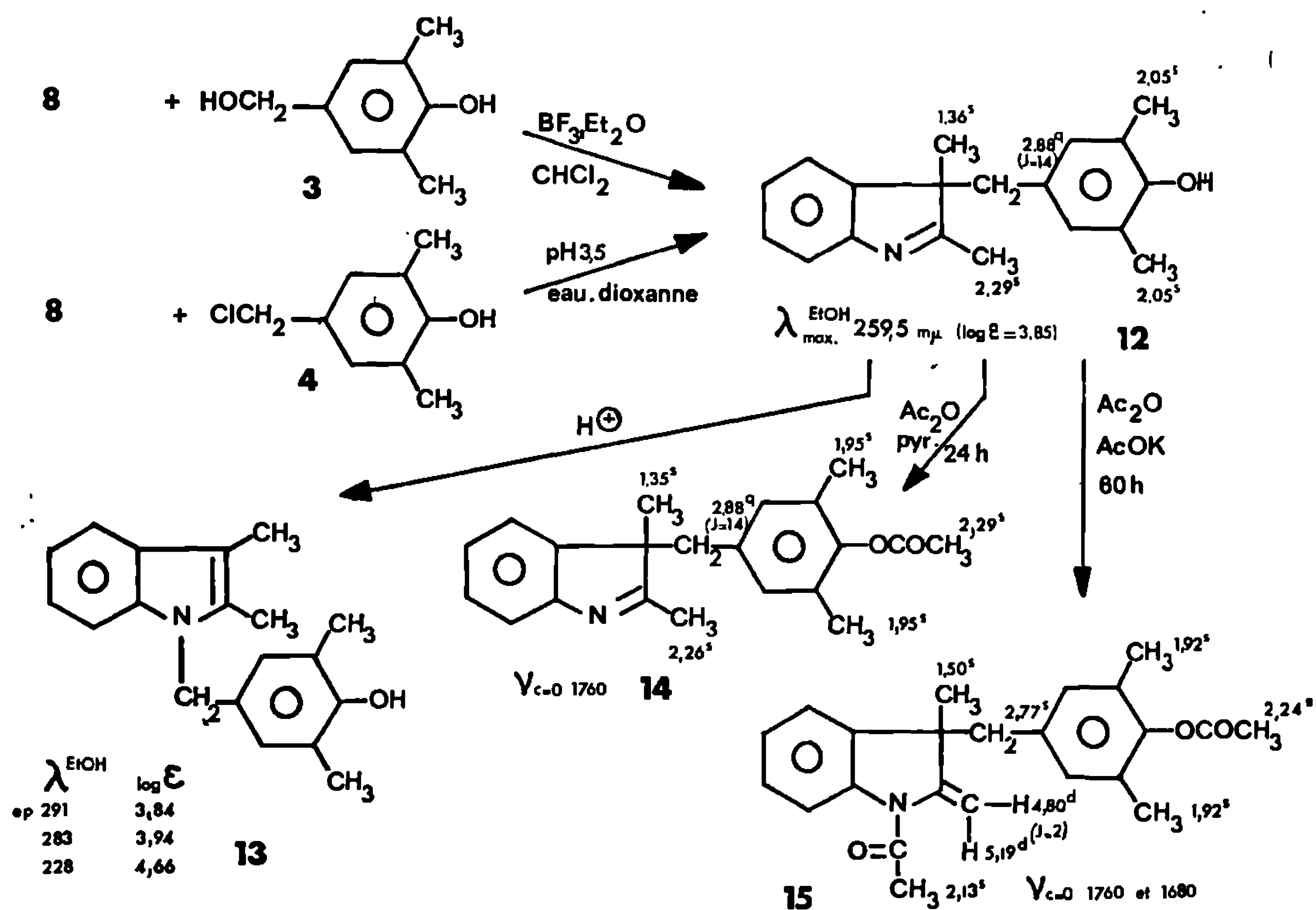
signaux des méthyles en R. M. N. La structure de 6 est confirmée par acétylation en monoamide 7.

Nous avons étendu cette étude au cas du diméthyl-2.3 indole 8.

Par action sur 8 de l'*o*-phénol-alcool 1 dans le chlorure de méthylène en présence de BF_3, Et_2O, ou du chlorure correspondant 2 en milieu aqueux et à pH 3,5, nous avons isolé le même produit fondant à 125-126° dont les spectres infrarouge et R. M. N. sont en accord avec la formule cyclique 9. Ses dérivés acétylés sont du même type que ceux décrits par Witkop pour l'homologue nitré 5 : formation de l'amide 10 par traitement à l'anhydride acétique, ouverture du cycle et obtention de 11 par acétylation pyridinée.

Dans le cas du *p*-phénol alcool 3 ou de son dérivé chloré 4 la cyclisation n'est pas possible et nous avons pu avec les deux composés isoler l'indolénine 12 (F 119-120°) par extraction rapide au moyen d'acide chlorhydrique à 5 % glacé.





En spectrographie de masse sa fragmentation est analogue à celle décrite pour la benzyl-3 diméthyl-2.3 indolénine ([7]). Par chromatographie sur « Florisil » cette indolénine 12 se transpose en dérivé N-alcoylé 13 déjà connu ([2]). Il en est de même en milieu acide et nous avons pu suivre cette transposition par spectrographie ultraviolette. L'acétylation pyridinée de 12 conduit à l'acétate 14. En présence d'acétate de potassium on observe la formation de l'énamide 15 ([8]).

L'isolement d'une indolénine comme produit primaire de substitution électrophile de composés indoliques confirme dans un cas particulier le mécanisme général proposé [([1]), ([6])]. Un tel mécanisme rendrait bien compte de la nature des différents produits obtenus par réactions avec les hydroxyméthyl- et halométhyl-phénols : substitution en 3, cyclisation, transposition en 2 ou en 1 selon la nature des substituants et l'acidité de l'hydroxyle phénolique.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

([1]) A. H. Jackson et P. Smith, *Chem. Comm.*, 1967, p. 264 et *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 2227.

([2]) M. Wakselman, G. Decodts et M. Vilkas, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 135.

([3]) Ainsi le *p*-phénol-alcool 3 réagit avec le scatole pour donner l'(hydroxy-4 diméthyl-3.5) benzyl-2 scatole (F 140°, Rdt 67 %) identifié par comparaison avec un produit obtenu précédemment ([4]).

([4]) M. Wakselman, G. Decodts et M. Vilkas, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1089.

([5]) B. Witkop, M. Wilchek et T. Spande, 9e *Symposium européen des peptides*, Orsay, 20 avril 1968.

([6]) T. Spande, M. Wilchek et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3256.

([7]) A. H. Jackson et P. Smith, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 1667.

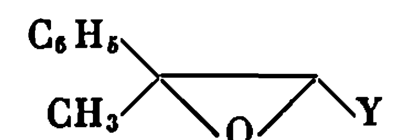
([8]) H. Leuchs, A. Heller et A. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 62 B, 1929, p. 871.

(*Laboratoire de Chimie organique biologique,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)

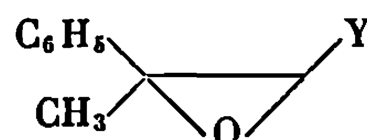
CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet du solvant sur la stéréochimie de la réaction de Darzens.* Note (*) de Mme **Jacqueline Seyden-Penne** et M. **André Roux**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La configuration des époxy-esters, époxy-nitriles et époxy-amides stéréoisomères, obtenus lors de la réaction du benzaldéhyde avec le chloracétate d'éthyle, le chloracétonitrile, le chloracétamide et N, N-diméthylchloracétamide, est déterminée par résonance magnétique nucléaire. Étude de l'effet de solvant sur la proportion des stéréoisomères obtenus.

Nous avons montré [1] que lors de la réaction de l'acétophénone avec le chloracétate d'éthyle ou le chloracétonitrile, il se forme, selon le milieu réactionnel, des proportions différentes des esters (1) et (2) ou des nitriles (3) et (4) stéréoisomères.



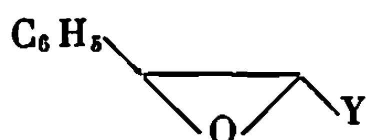
(1) $Y = COOC_2H_5$;
(3) $Y = CN$;



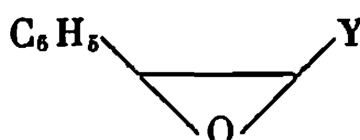
(2) $Y = COOC_2H_5$;
(4) $Y = CN$.

Nous avons étendu ce travail à la réaction du benzaldéhyde avec le chloracétate d'éthyle, le chloracétonitrile, le chloracétamide et le N, N-diméthylchloracétamide : ceci afin d'examiner dans quelle mesure le remplacement de CH_3 par H influe sur la répartition des stéréoisomères.

Les divers esters (5) et (6), nitriles (7) et (8) et amides (9) et (10), (11) et (12) stéréoisomères sont connus [[2], [3], [4]] ou ont été séparés et identifiés ainsi que l'α-chlorocinnamate d'éthyle qui se forme concurremment aux esters (5) et (6).



(5) $Y = COOC_2H_5$;
(7) $Y = CN$;
(9) $Y = CONMe_2$;
(11) $Y = CONH_2$;



(6) $Y = COOC_2H_5$;
(8) $Y = CN$;
(10) $Y = CONMe_2$;
(12) $Y = CONH_2$.

Les réactions ont été effectuées :

— dans le benzène et l'hexaméthylphosphotriamide (H. M. P. T.) en présence d'hydrure de sodium;

— dans le *t*-butanol en présence de *t*-butylate de sodium ou de potassium pour les nitriles et les amides. Ce milieu n'a pas été utilisé pour les esters en raison des transestérifications parasites [5].

Tous les dosages ont été effectués par R. M. N. du produit brut de la réaction, certains dérivés se décomposant en C. P. V.

Produits obtenus.		Signal R. M. N. dans CCl_4.	Milieu réactionnel.	*Cis/Trans*.
(5) et (6) (*)......	(5)	3,35 (H époxydique)	H. M. P. T.—HNa	1,1
			H. M. P. T.—C_2H_5ONa	0,65
	(6)	0,99 (CH_3 ester)	C_6H_6—HNa	0,11
(7) et (8).........	(7)	3,18 (H époxydique)	H. M. P. T.—HNa	2,1
			H. M. P. T.—*t*-Bu OK	1,1
	(8)	3,50 (H époxydique)	C_6H_6—HNa	0,8
			t-BuOH—*t*-Bu OK	0,8
(9) et (10).........	(9)	3,62 (H époxydique)	H. M. P. T.—HNa	1
	(10)	3,87 (H époxydique)	C_6H_6—HNa	1
			t-BuOH—*t*-Bu OK	1
(11) et (12)..........	(11) (**)	3,45 (H époxydique)	H. M. P. T.—HNa	1,1
	(12) (**)	4,32 (H époxydique)	C_6H_6—HNa	1,2
			t-BuOH—*t*-Bu OK	1

(*) Le chlorocinnamate d'éthyle est dosé par différence. Dans H. M. P. T.—HNa, il s'en forme 0,4 mole pour 0,6 mole de [(5) + (6)]; dans H. M. P. T.—C_2H_5ONa, 0,12 pour 0,88 mole de [(5) + (6)]; dans C_6H_6—HNa, 0,2 mole pour 0,8 mole de [(5) + (6)].

(**) Dans $CDCl_3$.

Rapport *C/T* pour (3) et (4) : H. M. P. T.—HNa, 1,2; C_6H_6—HNa, 0,47.

Nous portons dans le tableau les signaux qui permettent le dosage (5 % près environ) de chaque isomère et le rapport de ceux-ci en fonction du milieu réactionnel.

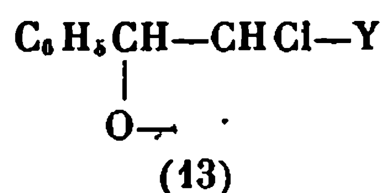
Ces premiers résultats montrent :

— que, quel que soit le milieu, les amides se forment en quantités égales — ce que Tung et coll. [6] avaient observé dans le *t*-BuOH—*t*-BuOK avec le benzaldéhyde et le N, N-diéthylchloracétamide;

— que le H. M. P. T. favorise la formation du stéréoisomère le moins stable pour les nitriles comme dans le cas précédent [[1], [7]] tandis que dans le benzène l'isomère *trans* est prédominant. Une équilibration basocatalysée conduisant à des proportions différentes des isomères en fonction du milieu — phénomène récemment signalé par Lutz et Turner [8] dans le cas de cétones aziridiniques — ne peut être invoquée : en effet, nous avons traité des mélanges de (5) et (6), de (7) et (8) en diverses proportions par HNa dans les conditions de la réaction (solvant, concentration, température, temps) et les avons retrouvés peu ou pas modifiés. De plus, la composition du mélange réactionnel ne varie pas quand le temps de la réaction change.

Le bilan stéréochimique de la réaction reflète donc l'influence du milieu sur le produit cinétique de celle-ci. Deux interprétations peuvent en être proposées en considérant [9] que la réaction a lieu en deux étapes : formation

des anions des halohydrines (13) thréo et érythro, puis cyclisation de ceux-ci en époxydes *cis* ou *trans* :



— ou la formation des halohydrines est irréversible, leur cyclisation est rapide et, comme le suggère Tung ([6]), le produit réactionnel reflètera leurs proportions en fonction du milieu;

— ou les halohydrines (13) sont en équilibre, comme le pense Zimmerman ([9]); le bilan stéréochimique s'interprétera de la même façon que celui de la réaction des méthacrylates d'alcoyle avec les α-chloropropionates d'alcoyle pour former des cyclopropanes stéréoisomères selon Inouye et coll. ([10]) : l'intermédiaire dont le moment dipolaire sera le plus élevé sera plus favorisé par un solvant polaire.

Des études en cours permettront de trancher entre ces deux hypothèses.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) J. Seyden-Penne, C. Gibert et B. Danree, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 895.

(2) H. O. House, J. W. Blaker et D. A. Madden, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6386. — L. Field et C. G. Carlile, *J. Org. Chem.*, 26, 1962, p. 3170. — J. Baldas et Q. N. Porter, *Austr. J. Chem.*, 20, 1967, p. 2655. — C. C. Tung et A. J. Speziale, *Chem. Ind. (London)*, 1963, p. 1985.

(3) J. J. Riehl, Communication personnelle. — J. M. Lehn et J. J. Riehl, *Mol. Phys.*, 8, 1964, p. 33.

(4) S. O. Chan et E. J. Wells, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2123.

(5) V. R. Valente et J. L. Wolfhagen, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2509.

(6) C. C. Tung, A. J. Speziale et H. W. Frazier, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1514.

(7) La prédominance de l'ester *cis* (6) dans H. M. P. T. et de l'ester *trans* (5) dans le benzène ne peut s'interpréter aussi facilement : la formation concurrente d'α-chlorocinnamate complique le problème, car il est difficile de savoir s'il provient de l'intermédiaire thréo ou érythro.

(8) R. E. Lutz et A. B. Turner, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 516.

(9) H. E. Zimmerman et L. Ahramjian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5459.

(10) Y. Inouye, S. Inamasu, M. Horiike, M. Ohno et H. M. Walborsky, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 2907.

(*Groupe de Recherches n° 12, C. N. R. S., 2 à 8, rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés du β-D-lyxofuranoside de méthyle à partir du di-O-sulfonyloxy-2.3 O-benzoyl-5 β-D-ribofuranoside de méthyle* ([1]). Note ([*]) de M. **Jean Hildesheim**, Mlle **Janine Cléophax** et M. **Stéphan D. Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le traitement du di-O-sulfonyloxy-2.3 O-benzoyl-5 β-D-ribofuranoside de méthyle (1) par le benzoate de sodium dans le diméthylformamide a fourni trois produits : (2), (3) et (4) dont les configurations sont respectivement : « xylo », « lyxo » et « lyxo ». Le composé « xylo » (2) est aisément convertible en dérivé « lyxo » (4). Les différents mécanismes de réaction pour ce type de conversion sont discutés.

Les déplacements bimoléculaires du type SN_2 de sulfonates secondaires d'hexopyranosides sont devenus des réactions courantes depuis ces cinq dernières années. Récemment [([2]), ([3])] il a été montré que les déplacements nucléophiles sur des systèmes *cis*-disulfonyloxy-2.3 furanoïques sont de même aisément effectués. De telles réactions sont susceptibles de mener à des composés difficilement obtenus par d'autres voies.

Les pentofuranosides de méthyle, possédant les configurations *ribo*, *xylo* et *arabino*, peuvent être préparés par méthanolyse des pentoses correspondants ([4]). Cette voie n'est cependant pas applicable à la préparation du β-lyxofuranoside de méthyle. Ce fait est explicable en considérant les interactions qu'exerce la position spatiale des hydroxyles de C-1, C-2, C-3 et C-5, interactions dues à sa conformation particulière. La préparation du β-D-lyxofuranoside de méthyle, jusqu'ici inconnu, fait le sujet de cette communication.

Il nous a semblé qu'un déplacement sélectif du type SN_2 sur un dérivé *cis*-di-O-sulfonyloxyribofuranosique par le benzoate de sodium, mènerait à un intermédiaire de configuration *xylo*, qui, par assistance anchimérique, fournirait le dérivé méthyl-lyxofuranosique (schéma 1).

Lorsque le di-O-*p*-toluènesulfonyloxy-2.3 O-benzoyl-5 β-D-ribofuranoside de méthyle ([2]) (1) est chauffé à 140° dans la diméthylformamide avec du benzoate de sodium, la chromatographie en couche mince montre, après 18 h, la présence de trois nouveaux composés. Une séparation sur gel de silice permet d'obtenir, avec un rendement de 7 %, le tri-O-benzoyl-2.3.5 β-D-lyxofuranoside de méthyle (3) [F 84-85°; $[\alpha]_D^{23}$ — 70° ($c = 0{,}45$; $CHCl)_3$].

Le second produit, isolé sous forme cristalline avec un rendement de 17 %, a été identifié à l'O-*p*-toluènesulfonyloxy-2 di-O-benzoyl-3.5 β-D-xylofuranoside de méthyle (2) [F 112-114°; $[\alpha]_D^{22}$ — 4°,2 ($c = 0{,}83$; $CHCl_3$)].

Le spectre de masse de ce dernier montre le pic moléculaire à *m/e* 526 ainsi que les pics correspondant aux fragmentations des chaînes latérales, [M-31 et M-134]. La comparaison du spectre de R. M. N. de (2) avec des produits récemment décrits [([3]), ([4])] et possédant une stéréochimie semblable montre sans équivoque que l'inversion de configuration s'est produite sur C-3. En effet, le proton de C-3 qui apparaissait vers $4,1.10^{-6}$ dans le composé de départ (1), a subi un déplacement paramagnétique dû à la substitution par le groupement benzoate; il apparaît dans le composé (2) sous forme d'un multiplet vers $5,6.10^{-6}$.

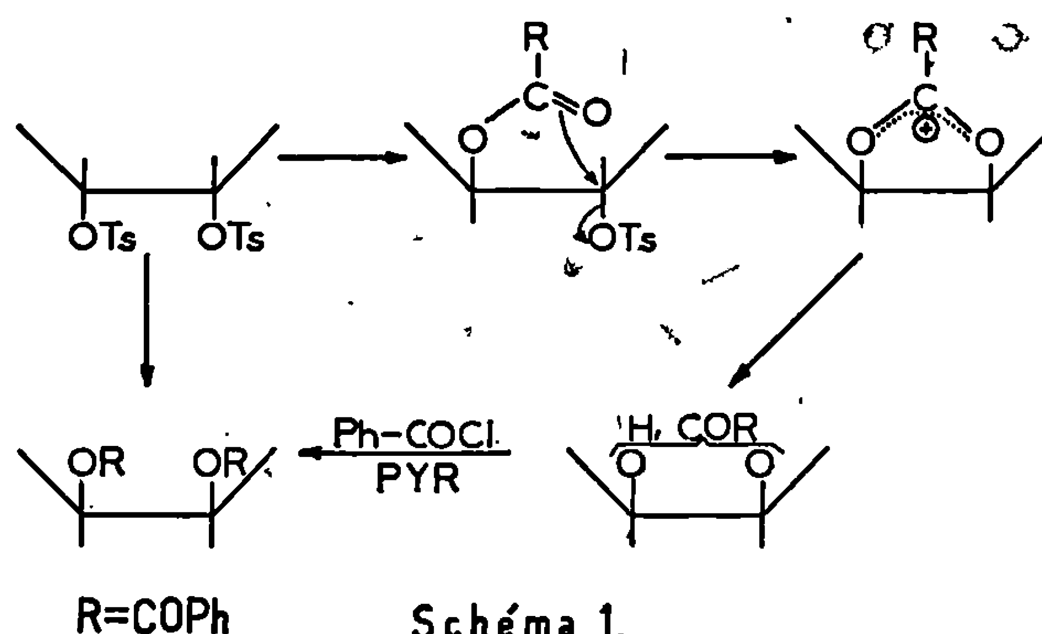
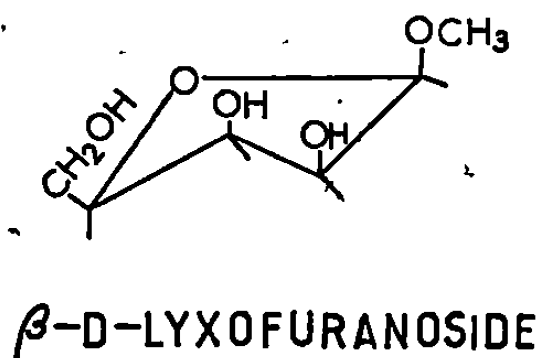


Schéma 1.



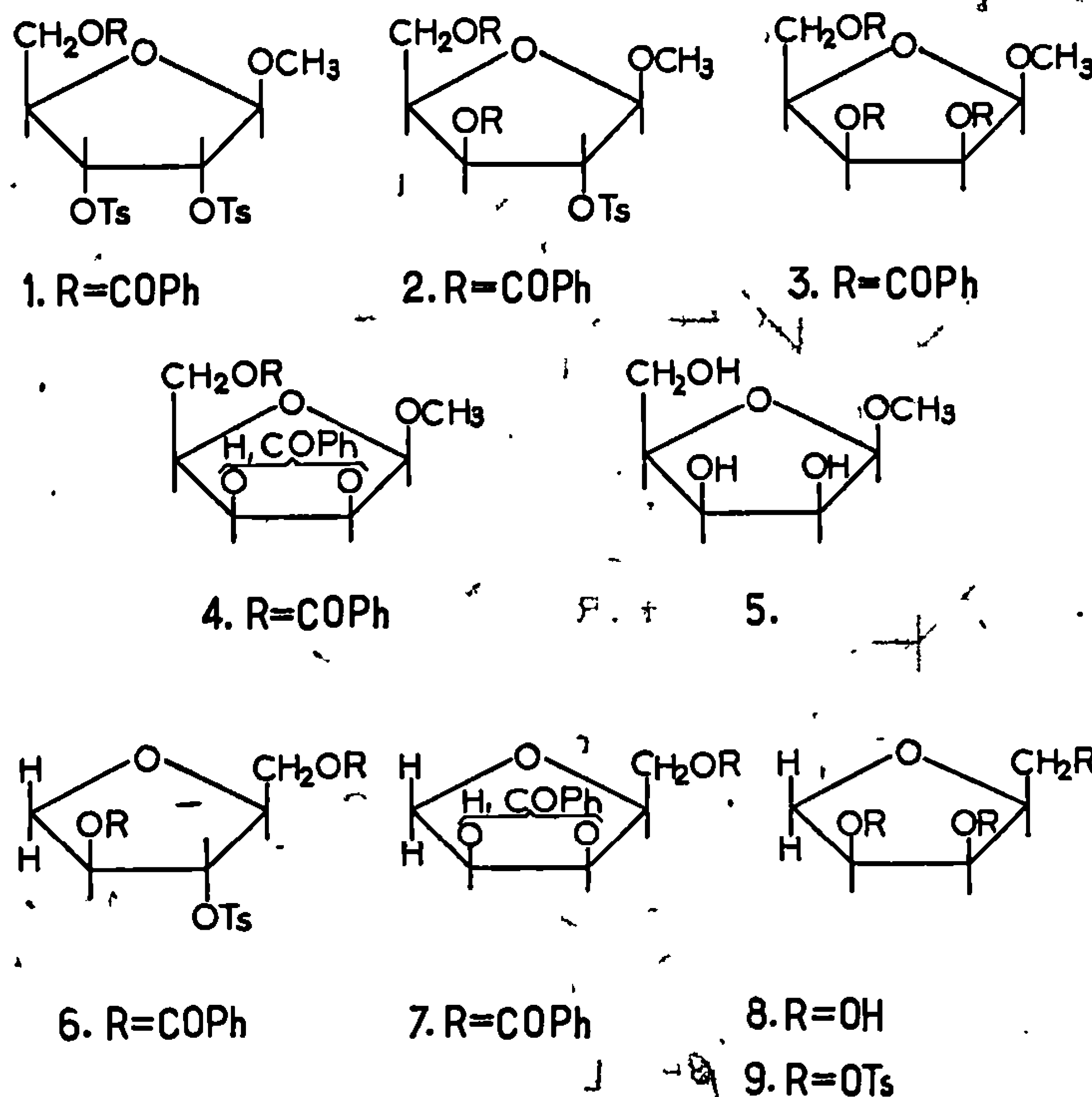
β-D-LYXOFURANOSIDE

Le troisième produit de la réaction est isolé avec 30 % de rendement sous forme d'un sirop homogène sur couche mince qui n'a pu être cristallisé. Le spectre infrarouge de ce dernier révèle la présence d'une bande hydroxyle vers 3 500 cm^{-1} et l'absence de groupement tosyle à 1590 cm^{-1}. Le spectre de masse montre entre autres un pic moléculaire à *m/e* 372. Finalement, le spectre de R. M. N. qui montre un multiplet complexe dans la région des protons aromatiques dont l'intégration correspond à deux groupements benzoates, suggère qu'il s'agit d'un di-O-benzoyl-2.5 ou 3.5 β-D-pentofuranoside de méthyle (4). La benzoylation de ce dernier fournit le tri-O-benzoyle (3) identique au produit de réaction précédemment isolé, F 84-85° [point de fusion mixte inchangé]. Le composé (4) a été débenzoylé par le méthylate de sodium méthanolique pour fournir quantitativement le β-D-lyxofuranoside de méthyle (5) sous forme d'un sirop chromatographiquement pur $[\alpha]_D + 122°$ ($c = 0,6$; H_2O). Le traitement

chlorhydrique de (5) mène au D-lyxose : $[\alpha]_D$ — 12°,7 ($c = 2{,}2$; H_2O) [Lit. [6] : $[\alpha]_D$ — 13°,8], homogène en chromatographie sur papier [10].

L'obtention des trois dérivés (2), (3) et (4) indique que les mécanismes suivants peuvent être envisagées :

a. Le déplacement direct du type SN_2 des deux sulfonates sur C-2 et C-3 du composé (1) fournit le dérivé tri-benzoylé (3);



b. Le déplacement sélectif du sulfonate sur C-3 dans la substance de départ (1) fournit le dérivé dibenzoyl-tosyle de configuration « xylo » (2);

c. Le lyxo-dibenzoate (4) est obtenu stéréospécifiquement à partir de (2) par l'intermédiaire de l'ion ortho-ester (*voir* schéma). En effet, si (2) est traité dans la diméthylformamide en présence, soit de benzoate de sodium, soit de fluorure de sodium dans des conditions opératoires identiques aux conditions originales, on observe, sur couche mince, la disparition progressive du dérivé « xylo » (2) au profit du lyxo-dibenzoate (4).

Signalons que le rendement total de conversion du composé (1) en β-D-lyxofuranoside de méthyle (5) est de l'ordre de 45 %.

En série tétrahydrofurannique, une conversion stéréospécifique similaire a pu également être réalisée à partir du dérivé dibenzoyl-sulfonyloxy [5] (6) : le traitement de ce dernier par le fluorure de sodium dans la diméthylformamide à 150°, pendant 20 h, a fourni, avec un rendement de l'ordre

de 60 %, un mélange des deux *cis* hydroxy-dibenzoates (7). Par débenzoylation de (7), un seul dérivé trihydroxylé (8) a été obtenu. Celui-ci étant hygroscopique a été caractérisé par son tritosylate (9) [F 139°, $[\alpha]_D$ — 25° ($c = 1$; $CHCl_3$)]; [Lit. [7] : $[\alpha]_D$ — 27°)] [[8], [9]].

(*) Séance du 14 octobre 1968.

[1] 16e communication sur les déplacements en série tétrahydrofurannique; 15e : J. Hildesheim, E. Walczak et S. D. Géro, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 980.

[2] J. Cléophax, J. Hildesheim et S. D. Géro, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4111.

[3] J. Cléophax, J. Hildesheim, R. E. Williams et S. D. Géro, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1495.

[4] C. T. Bishop et F. P. Cooper, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 2743.

[5] J. Cléophax, S. D. Géro et A. M. Sépulchre, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 162.

[6] J. Staněk, M. Černy, J. Kocourek et P. Pacák, *The Monosaccharides*, The Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1963, p. 98.

[7] M. Cifonelli, J. A. Cifonelli, R. Montgomery et F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 121.

[8] Les substances cristallines décrites dans ce travail ont donné des analyses élémentaires en bon accord avec la théorie.

[9] Cette étude a bénéficié d'une aide matérielle de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique auprès du Premier Ministre, Comité de Biologie moléculaire, Convention n° 67-01-092.

[10] Solvant : butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5), papier Whatman n° 1, R_f 0,32.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Halocétones : Sur les α-dibromocyclohexanones; nouveaux modes de préparation; étude conformationnelle par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de M. **Dang Quoc Quan**, présentée par M. Henri Normant.

De nouvelles méthodes sont proposées pour la préparation sélective des α-dibromocyclohexanones, *cis*, *trans* et géminée. La structure et les conformations en sont étudiées par spectrométrie R. M. N. Il est confirmé que l'isomère *cis* existe essentiellement sous la conformation chaise avec deux bromes équatoriaux.

Les trois α-dibromocyclohexanones ont été isolées par Corey (1), et leur structure déterminée par spectrométrie infrarouge. Des études partielles ont été faites, après : isomère *trans* par R. M. N. (2); isomère *cis* par infrarouge et moment dipolaire (3).

Corey a préparé :

— l'isomère géminé, à partir de l'acide cyclohexanone-2-carboxylique, méthode longue, si l'on part de la cyclohexanone;

— l'isomère *cis* par bromation acide de la cyclohexanone;

— l'isomère *trans* par isomérisation du cis dans HBr + AcOH; pour ces deux derniers isomères, les rendements obtenus sont faibles, comptés par rapport à la cyclohexanone.

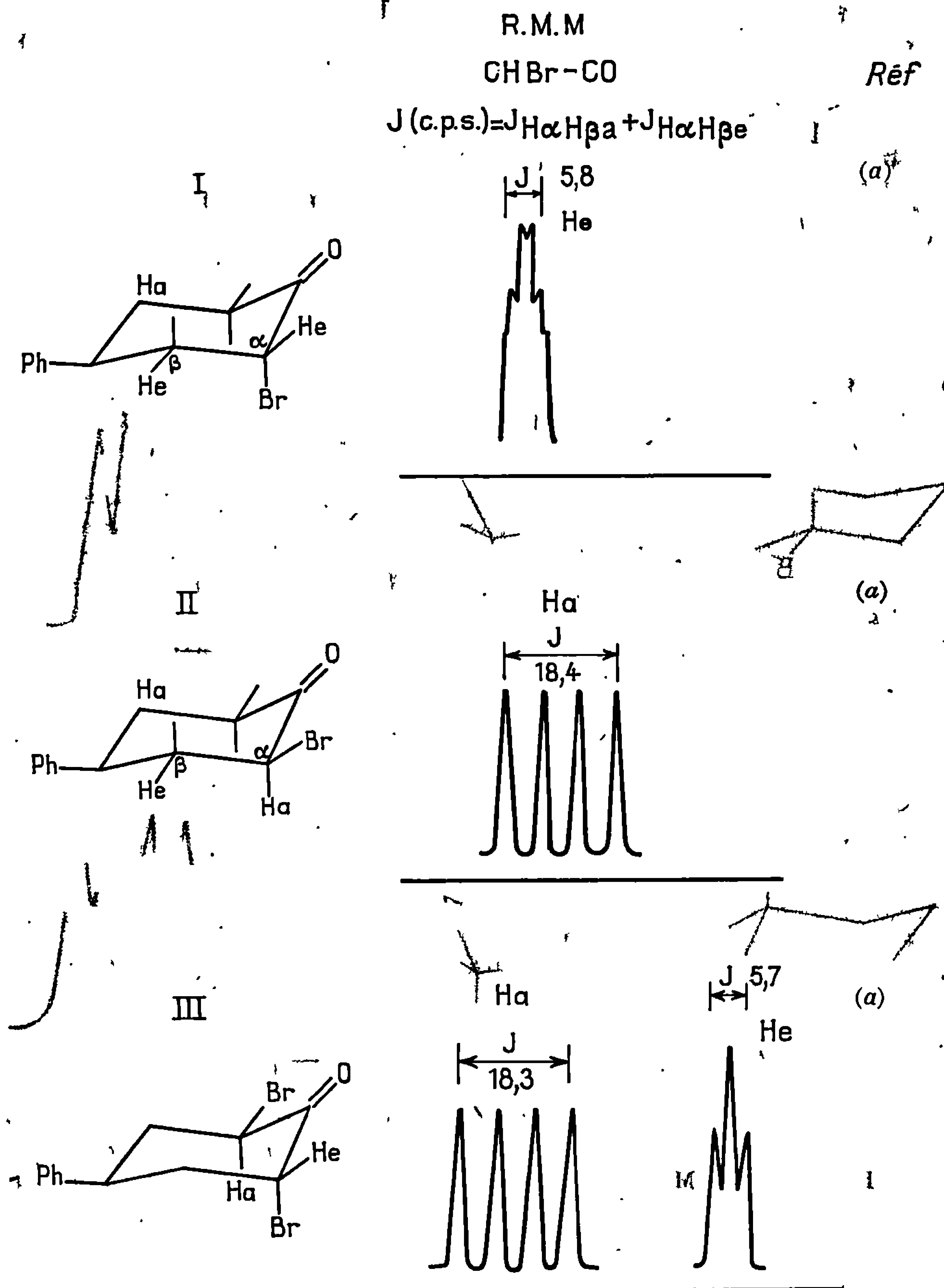
Il est possible par le choix des conditions expérimentales, d'orienter la bromation directe de la cyclohexanone vers la formation prépondérante de l'un ou l'autre des isomères.

Il a été démontré pour les dérivés dichlorés (4) comme pour les dérivés dibromés des cétones [(5), (6)] que le produit cinétique de l'halogénation est l'isomère α, α-dihalogéné (géminé), que celui-ci s'isomérise en milieu acide en isomère α, α′ (symétriques), plus stables.

Dans le cas de la cyclohexanone, l'isomérisation : dibromé gém. → sym. est si facile, qu'il n'a pas été possible d'isoler le géminé par bromation en milieu acétique même rapide; ceci est tout à fait différent de la dichloration qui donne facilement le géminé (4). *Cis* et *trans* dibromés ont donc été préparés en milieu acétique.

Le *cis* a été obtenu avec un bon rendement (60 %), par la méthode que nous appellerons « cristallisation isomérisante » : bromation de la cyclohexanone par le brome dans le mélange acide acétique-éther anhydres, évaporation du solvant et cristallisation par repos à 2° pendant quelques jours. Le *cis* (F 110°) cristallisant plus facilement que le *trans* (F 36°) se dépose au fur et à mesure et sort de l'équilibre *cis* ⇌ *trans* bien que celui-ci soit, en solution, en faveur du *trans* (80 %) (1).

Le *trans*, au contraire du *cis*, peut s'obtenir par distillation. Après bromation on extrait à l'éther, on lave à l'eau, on sèche sur sulfate de sodium et distille sous vide poussé. Le *trans* plus volatil se sépare. On obtient



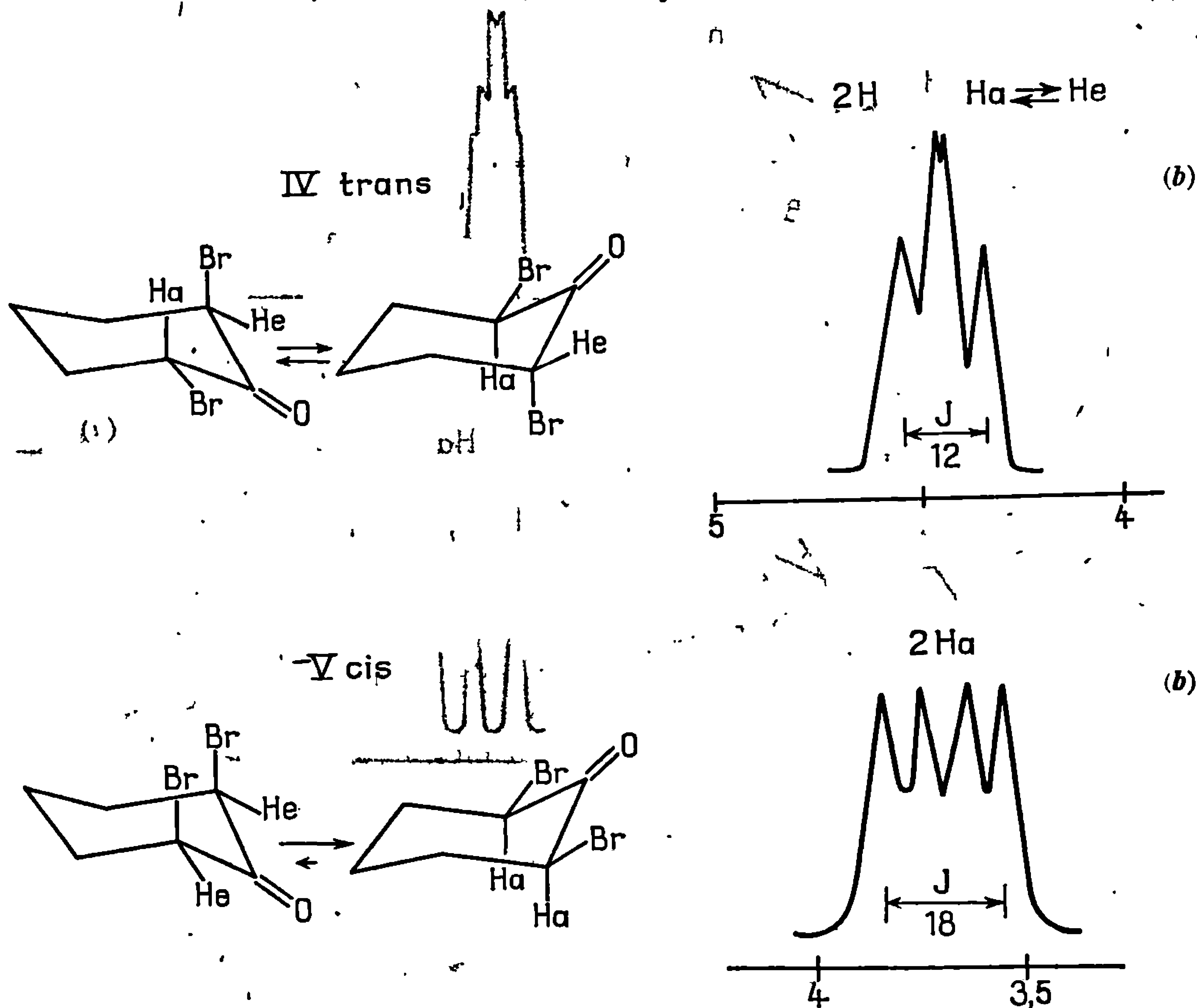
(*a*) Spectres I, II, III dans CCl_4 [2]; ~ respectivement aux spectres des dérivés chlorés ; Cl-2 *a*; Cl-2 *e*; et di-Cl-2 *a*.6 *e* *t*-Bu-4 cyclohexanones dans C_6H_6 [9].

un bon rendement (50 %) en *trans* pur $É_{0,3}$ 88°; n_D^{20} 1,5609; F 36° (éther-éther de pétrole).

L'isomère géminé se forme en prédominance à côté des deux autres isomères par bromation directe de la cyclohexanone, dans les conditions permettant d'éviter la formation de BrH isomérisant, par la N-bromo-

succinimide dans le tétrachlorure de carbone [(8), (7)]; mais la séparation est difficile, et la méthode moins sélective que celle de Corey.

En infrarouge, nous retrouvons pour l'absorption du CO les mêmes résultats que Corey (1). Notons en outre que le géminé se caractérise par la fréquence de déformation du CH_2 en α du carbonyle à 1420, absente chez les isomères α, α'-dibromés, fait déjà observé chez les dichlorés (8).



(b) ≠ 1/10 dans C_6H_6, 60 MHz, δ parties par million/T. M. S. (spectres effectués au Laboratoire de M. J.-P. Laurent, E. N. S. C., Toulouse, par M. G. Comminges).

La résonance magnétique nucléaire permet la distinction entre les structures des trois isomères et l'étude de leurs conformations. En effet, les protons de CHBr-CO donnent lieu à une absorption nettement déplacée vers les champs faibles par rapport aux autres protons du cycle (δ 3,5 à 5.10⁻⁶/T. M. S.) (10). Cette absorption est absente chez le dibromé géminé et présente chez les symétriques *cis* et *trans*. Pour ces derniers, dans cette zone, l'allure des pics, les déplacements chimiques, et les constantes de couplage sont pratiquement les mêmes que pour leurs homologues dichlorés *trans* et *cis* (9).

La comparaison des valeurs de J (*voir* tableau) suivant Garbisch avec celles des dérivés monobromés ou dibromés de cyclohexanones monoconformationnelles, *t*-Bu ou Ph en 4 (²) [d'ailleurs ∾ J des homologues chlorés (⁹)] permet les conclusions suivantes :

— l'isomère dibromé *trans* (IV) est un équilibre entre deux conformations chaise rapidement interconvertibles en proportions équivalentes [quadruplet correspondant à 2 H, avec J moyen entre JH_a et JH_e de (III)];

— l'isomère *cis* (V) est essentiellement sous la conformation chaise avec deux bromes équatoriaux [quadruplet correspondant à 2 H, avec J ∾ JH_a de (II) ou de (III)].

Les conclusions sur les conformations sont conformes à celles tirées de l'infrarouge [(¹), (³)] et des moments dipolaires (³).

(*) Séance du 9 septembre 1968.

(¹) E. J. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3292.

(²) E. W. Garbisch, *J. Amer. chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1780 et réf. citées.

(³) J. Petrissans et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4381.

(⁴) F. Caujolle et Dang Quoc Quan, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 269.

(⁵) C. W. P. Crowne, R. M. Evans, G. F. H. Green et A. G. Long, *J. Can. Soc.*, 1956, p. 4351.

(⁶) C. Rappe, *Acta Universitatis Upsaliensis*, nº 58, 1965, Almquist, Uppsala.

(⁷) C. Djerassi et C. R. Scholz, *Experientia*, 3, fasc. I, 1947, p. 107.

(⁸) Dang Quoc Quan, *Thèse de doctorat ès sciences physiques*, Sorbonne, Paris, 1960.

(⁹) F. Caujolle, J. Cantacuzène et Dang Quoc Quan, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 765.

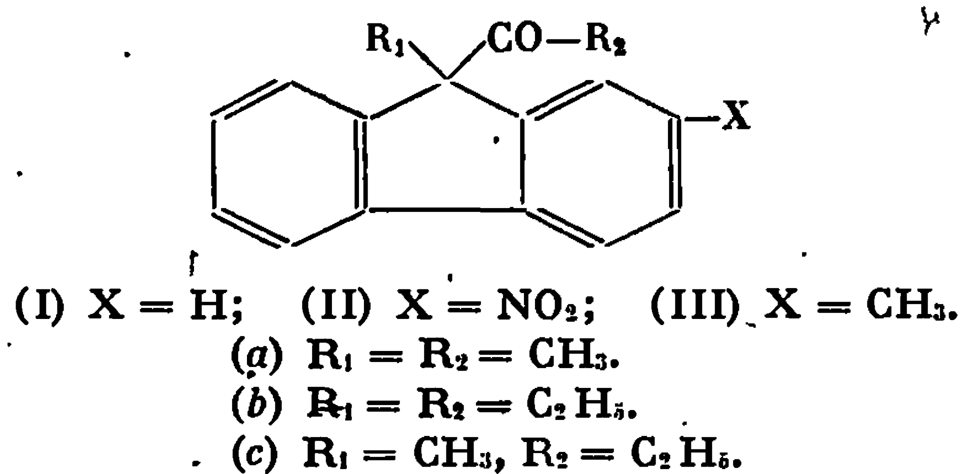
(¹⁰) L. M. Jackman, dans Schwarz, *Physical methods in organic chemistry*, Oliver and Boyd Ed., London, 1964, p. 168.

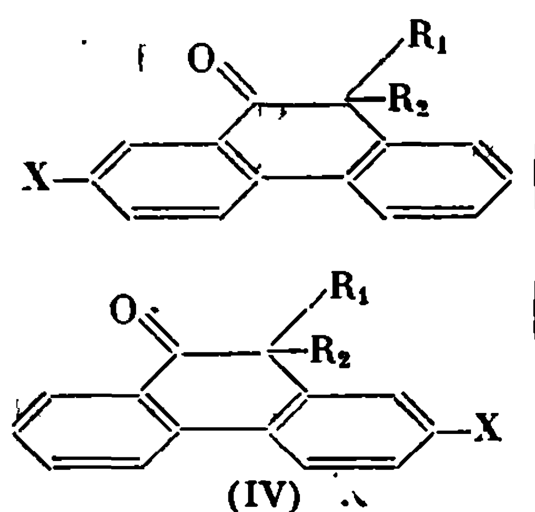
(*C. N. R. S., Centre de Recherches sur les Toxicités, 118, route de Narbonne, Toulouse, 4ᵉ, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de fluorényl-9 cétones substituées.* Note (*) de M. **André Mathieu** et M[lle] **Jacqueline Boyer**, transmise par M. Max Mousseron.

Des nitro-2 et méthyl-2 fluorényl-9 cétones ont été synthétisées. Les conditions de leurs transpositions ont été déterminées. Les résultats obtenus sont comparés à ceux déjà connus pour les fluorényl-9 cétones.

Dans le cadre d'une étude sur l'isomérisation de fluorényl-9 cétones ([1]), nous avons envisagé l'influence de substituants fixés sur le noyau fluorénique. En raison des difficultés de synthèse, nous nous sommes limités à l'étude des composés (II) et (III) qui peuvent nous conduire à l'une ou l'autre des cétones isomères (IV) suivant le sens d'ouverture du cycle pentagonal du fluorène.





Les composés (II) ont été préparés par nitration directe des cétones (I), que nous avons obtenues d'après ([2]) en faisant réagir le chlorure d'acide correspondant sur le dérivé lithié de l'alcoyl-9 fluorène convenable ([3]). La nitration s'effectue correctement si l'on utilise des conditions plus douces ([4]) que celles indiquées pour préparer (II *a*) ([5]). Les composés (III) ont été préparés à partir du méthyl-2 fluorène ([6]) par la même voie que les cétones (I). Le premier tableau résume les caractéristiques des nouveaux composés ainsi préparés. Comme normalement attendu ([7]) les spectres ultraviolets des cétones (II) et (III) sont respectivement très comparables à ceux du nitro-2 et du méthyl-2 fluorène que nous donnons pour mémoire (Tableau I).

Pour pouvoir comparer les transpositions des cétones (I), (II) et (III), il fallait trouver auparavant les conditions de réaction s'appliquant à l'ensemble de ces composés.

L'acide sulfurique concentré ne paraît pas utilisable puisque le nitro-2 fluorène se sulfone presque totalement en position 7 dès la température ambiante.

Le chlorure d'aluminium utilisé sans solvant, à 140° ([8]), conduit à des taux de transposition élevés pour les composés (I) ([1]) et (III) mais dégrade fortement les cétones (II). Dans le xylène, à la température de reflux ([1]),

TABLEAU I.

Composés (solvant de recristallisation).		Spectre infrarouge $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).	Spectre ultraviolet λ_{max} (mμ) (ε).	
Méthyl-2 méthyl-9 fluorène	É$_2$ 135°	–	220 (17 290) 293 (6 650)	255 (22 260) 304 (8 645)
Méthyl-2 éthyl-9 fluorène	É$_{0,25}$ 110	–	220 (15 230) 293 (6 160)	260 (19 950) 305 (7 340)
(II *a*) (méthanol)	F 138	1712	235 (10 230)	327 (17 950)
Oxime (méthanol)	F 190			
(II *c*) (méthanol)	F 91	1712	235 (14 170)	330 (21 120)
Oxime (méthanol)	F 187			
Nitro-2 fluorène [8]	–	–	230 (11 180)	330 (18 760)
(III *b*)	É$_3$ 175	1706	223 (21 450)	270 (19 020)
Oxime (méthanol-eau)	F 156	–	295 (5 850)	305 (5 360)
(III *c*) (éther pétrole)	F 87	1714	220 (19 570)	268 (20 520)
Oxime (méthanol-eau)	F 142	–	290 (6 050)	303 (5 380)
Méthyl-2 fluorène [8]	–	–	220 (17 130) 292 (6 580)	264 (22 070) 304 (8 560)

dès 4 h de réaction, le taux de dégradation des cétones (II) est très important alors que le rendement en produit transposé est nul. Pour le composé (II *c*), après 6 h de reflux, nous ne récupérons que 54 % de produit de départ accompagné de produits de dégradation. L'examen du spectre infrarouge du produit brut de la réaction montre la disparition partielle des bandes d'absorption caractéristiques du groupement nitro et l'apparition d'une forte bande attribuable à un groupement aminé. Cette réduction [10] doit intervenir à la suite de la fixation directe du chlorure d'aluminium sur le groupement nitré; des complexes tels que $AlCl_3$, $n RNO_2$ ($n = 1$ ou 2) sont en effet connus [11,a]. Par contre, dans le nitrobenzène, ces complexes se forment avec le solvant et agissent comme catalyseurs ainsi que cela a été signalé pour les alcoylations [11,b]. Nous avons vérifié que le nitro-2 fluorène n'est pas attaqué par le chlorure d'aluminium après 48 h à 100° dans le nitrobenzène. Les conditions de transposition sont donc identiques dans ce solvant pour les composés (I), (II) et (III).

La composition du mélange réactionnel a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse [1]. L'examen des chromatogrammes révèle que les cétones isomères (IV) sont obtenues en quantités sensiblement équivalentes. Ces composés phénanthréniques ont été identifiés par spectrographies ultraviolette [7] et infrarouge après analyse du mélange réactionnel par chromatographie sur couche mince. Nous avons résumé dans le tableau II l'ensemble des résultats obtenus.

D'après ce tableau, l'effet des substituants sur la transposition des cétones fluoréniques n'est sensible que dans le nitrobenzène, solvant polaire : la transposition y apparaît nettement favorisée par l'effet donneur du groupement méthyle et inhibée par l'effet attracteur du groupement

TABLEAU II.

Sans solvant (*).			Xylène à reflux.				Nitrobenzène (**).	
Produit								
Départ.	Récupéré (%).	(IV) (%).	Durée. (h).	Cl_3Al / Cétone.	Récupéré (%).	(IV) (%).	Récupéré (%).	(IV) (%).
(I *a*)	24	36	4	3	76	1	15	24
(II *a*)	–	–	4	3	64	–	57	–
(I *b*)	7	63	48	1	84	5	18	32
(III *b*)	8	66	48	1	83	2	–	48
(I *c*)	6	57	48	1	75	8	15	31
(II *c*)	–	–	6	3	54	–	57	–
(III *c*)	10	60	48	1	80	–	–	53

(*) Durée : 3 h; température : 140°, 1,25 mole de Cl_3Al pour 1 de cétone.
(**) Durée : 72 h; température : 100°, 3 moles de Cl_3Al pour 1 de cétone.

nitré. D'autre part, l'obtention en quantités comparables des deux cétones isomères (IV) à partir des composés (III) montre que les deux liaisons du pont méthylène subissent les mêmes effets de la part du substituant, ce qui implique la transmission de ces effets à travers le cycle pentagonal du fluorène [12].

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) J. ROUZAUD, G. CAUQUIL, A. MATHIEU et J. BOYER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(2) D. J. CRAM et D. R. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1253.
(3) K. L. SCHOEN et E. I. BECKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6030.
(4) E. HAYASHI, K. INANA et T. ISHIKAWA, *Yakugaku Zasshi*, 79, 1959, p. 972; *C. A.*, 53, 1959, p. 21934 *c*.
(5) P. M. G. BAVIN, *J. Can. Chem.*, 38, 1960, p. 911.
(6) E. D. BERGMANN et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 678.
(7) J. ROUZAUD, G. CAUQUIL et J. BOYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 583.
(8) E. SAWICKI, *J. Org. Chem.*, 44, 1956, p. 271.
(9) C. MONPETIT, L. GIRAL et J. ROUZAUD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4142.
(10) H. GILMAN, R. R. BURTNER, N. O. CALLOWAY et J. A. V. TURCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 908.
(11) G. A. OLAH, *Friedel-Crafts and related reactions*, Interscience Publishers, New-York 1963 : (*a*) p. 246, (*b*) p. 584.
(12) K. D. WARREN, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 598.

(Laboratoire associé au C. N. R. S., n° 82, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Électroabsorption et électroréflexion de* Cu_2O. Note (*)
de MM. **Alain Daunois, Jean-Louis Deiss** et **Serge Nikitine**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des mesures d'électroabsorption au voisinage de la série jaune, et d'électroréflexion dans la partie bleue et violette du spectre de Cu_2O sont décrites. Dans les deux cas, les structures mises en évidence sont principalement dues à un effet d'ionisation de l'exciton.

Les spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion de monocristaux de Cu_2O, soumis à des champs électriques de l'ordre de 10^4 V/cm, ont été étudiés en utilisant la même méthode de détection différentielle que pour les cristaux de PbI_2 et HgI_2 [1].

Un effet d'exciton analogue à celui de PbI_2 et HgI_2 a été observé sur des monocristaux de cuprite, dans la région spectrale de la série jaune. Sur la figure 1 est représentée la variation d'intensité lumineuse transmise ΔI, pour différentes valeurs de la tension appliquée à 4,2°K. Les structures observées dans le spectre d'électroabsorption correspondent aux raies excitoniques de la série jaune. On sait que, sous l'influence d'un champ électrique appliqué, les raies principales (2 P, 3 P, 4 P, ...) sont ionisées progressivement, et il y a apparition de raies de structure fine (3 *s*, 3 *d*, 4 *s*, 4 *d*, 5 *s*, ...) [[2], [3], [4]]. Les structures observées dans les courbes d'électroabsorption doivent être sans aucun doute attribuées à de tels effets. On constate sur la dernière courbe (1500 V), correspondant à un champ de 20 kV/cm, que les structures correspondant aux raies supérieures de la série sont presque totalement absentes.

En effet, sur cette courbe ne subsistent plus que la raie 2 P et la raie 3 *s*, toutes les autres structures des niveaux supérieurs sont noyées dans un fond continu.

Il est surprenant que, dans les champs intenses (1500 V), pour lesquels les raies excitoniques supérieures à $n = 2$ sont totalement ionisées, les structures du spectre d'électroabsorption aient presque disparu. L'explication de cette anomalie est à l'étude.

Les structures de la figure 1 sont dues à un effet du champ sur les excitons; aucun effet Franz-Keldysh n'est observé sur le bord d'absorption qui est situé vers 5 710 Å.

De même, nous n'avons observé aucune structure dans le spectre d'électroréflexion de la série jaune. Ceci est certainement dû au fait que les

structures de réflexion dans cette région spectrale sont très faibles parce que le coefficient d'absorption lui-même est faible (10^2 cm^{-1}).

Les effets observés sur le spectre d'électroabsorption de la série jaune sont en accord avec ceux prévus par Haken [4] et plus récemment par Duke [5]. En particulier, Duke prévoit un déplacement et un élargissement des raies excitoniques qui peuvent être totalement ionisées, ainsi qu'une diminution de l'énergie de photon nécessaire pour atteindre l'absorption

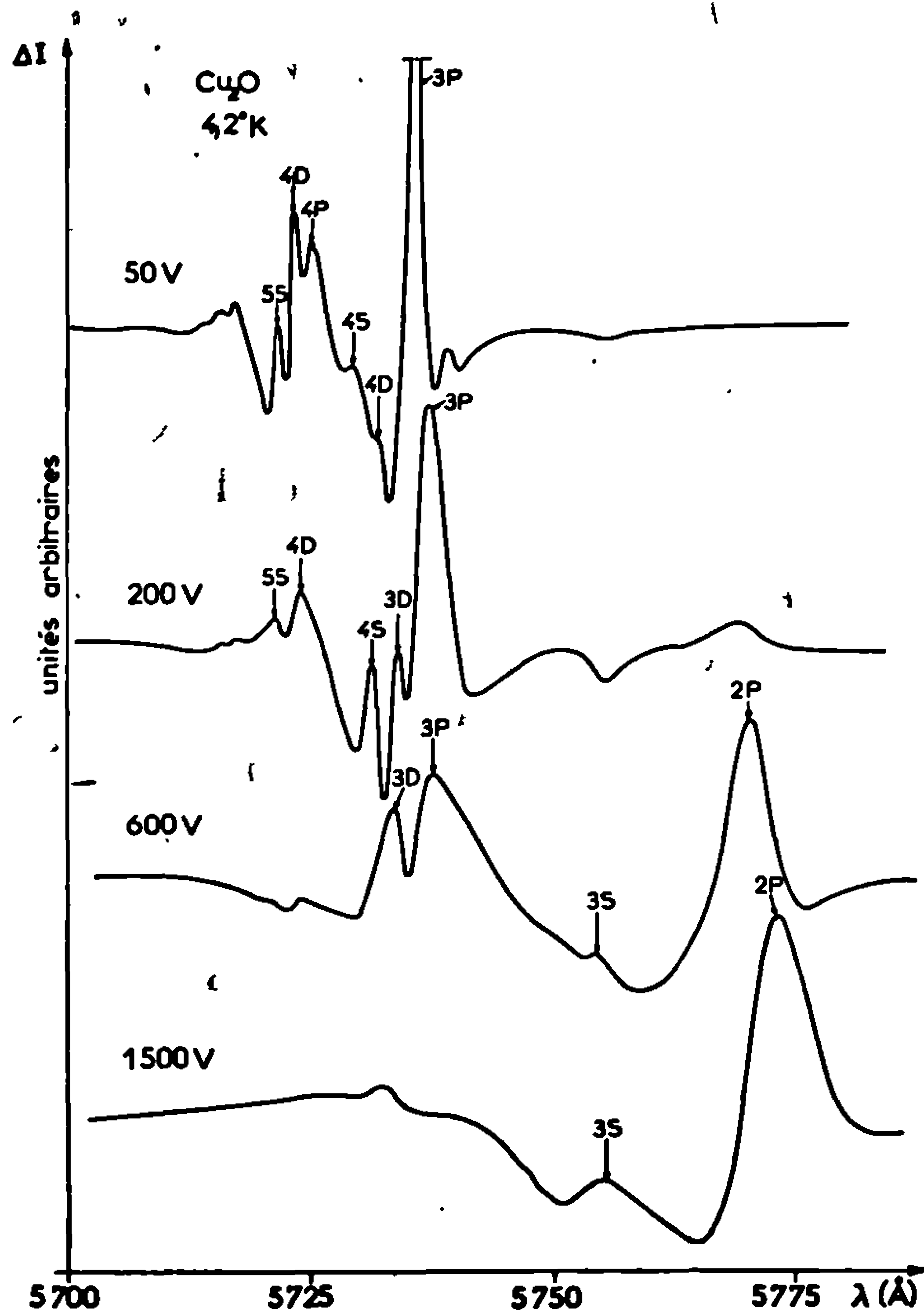


Fig. 1. — Électroabsorption de Cu_2O à 4,2°K (série jaune).

continue. Ce dernier effet entraîne alors un avancement progressif du fond continu qui vient empiéter sur les raies excitoniques.

Un effet analogue est mis en évidence dans la partie bleue et violette du spectre d'électroréflexion de Cu_2O à 77°K. L'application d'un champ électrique entraîne une modification de l'intensité réfléchie (*fig.* 2). On constate que les pics positifs et négatifs de la courbe d'électroréflexion sont centrés autour de 4 800 et 4 575 Å. Ces longueurs d'onde correspondent aux positions des raies bleues et violettes à 77°K [6]. Les fonds continus associés aux séries bleue et violette, et dont la position est obtenue par extrapolation à partir de ces séries, sont approximativement

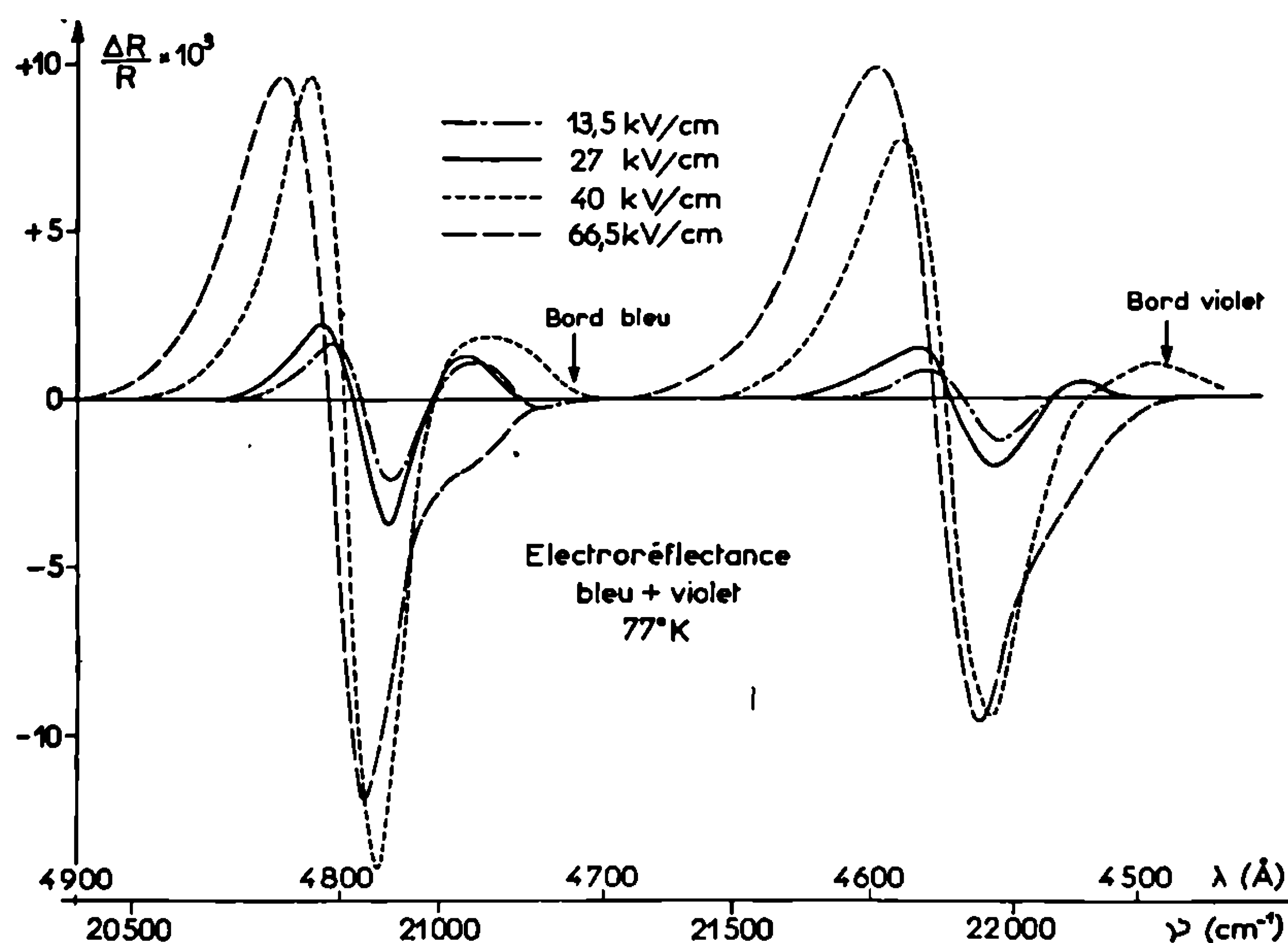


Fig. 2. — Électroréflexion de Cu_2O à 77°K (raies bleue et violette).

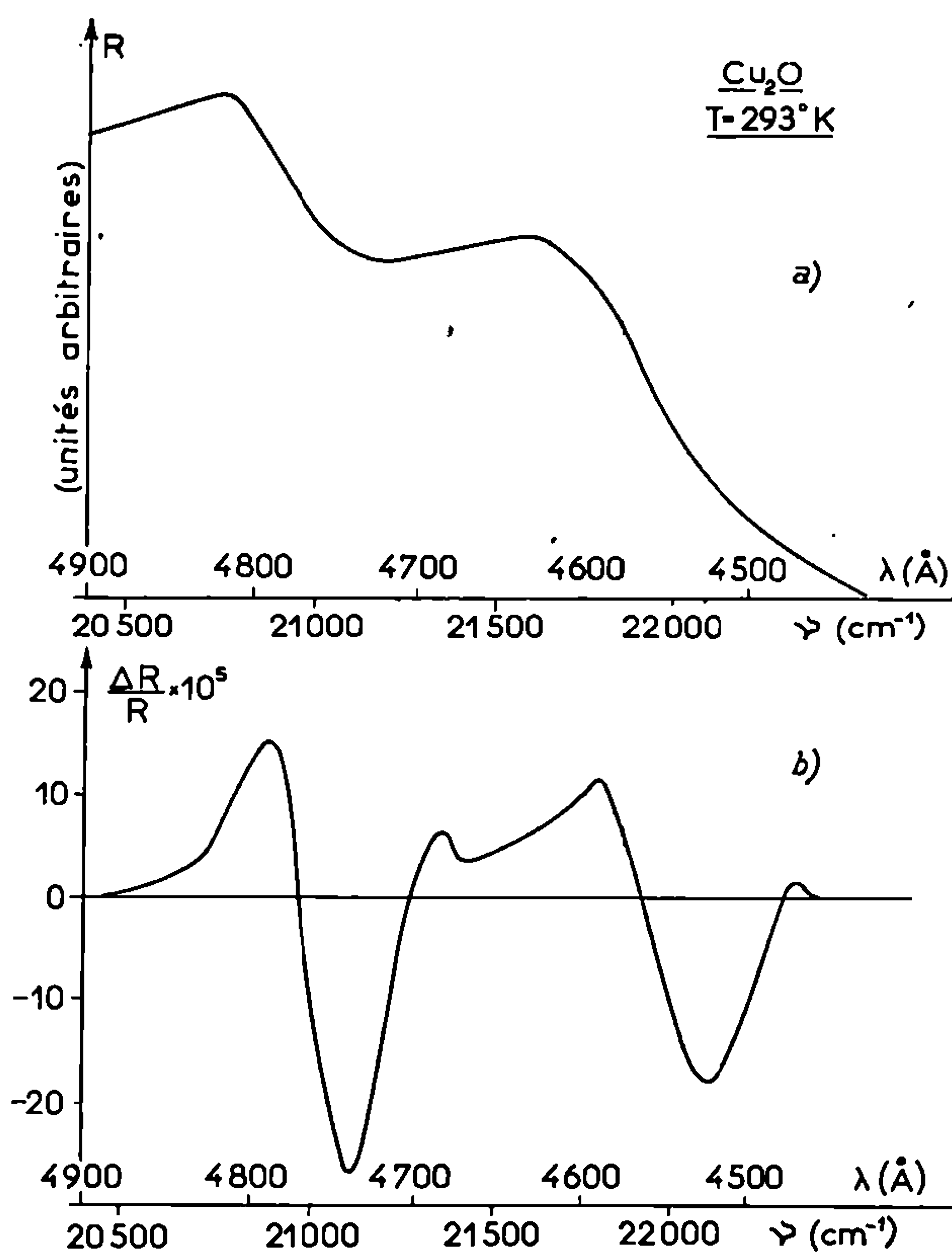


Fig. 3.

Spectres de réflexion de Cu_2O à 293°K : (*a*) à champ nul ; (*b*) électroréflexion.

situés à 4 720 et 4 490 Å respectivement. Aucune structure correspondant à un effet Franz-Keldysh sur les bords n'est résolue au voisinage des bords bleu et violet. Les deux pics négatifs de la courbe d'électroréflexion sont situés au-delà de la position de ces fonds continus, du côté des grandes longueurs d'onde.

Des résultats analogues sont obtenus sur le spectre d'électroréflexion à l'interface Cu_2O-électrolyte à température ambiante 293°K (*fig.* 3 *b*). Avec cette méthode, le champ électrique est appliqué à l'échantillon en le plongeant dans un électrolyte (solution KCl dans l'eau) et en le polarisant dans la direction bloquante.

Le spectre de réflexion à 293°K, en l'absence de champ appliqué est représenté sur la figure 3 *a*. Les anomalies de réflexion correspondent aux raies excitoniques $n = 1$ bleue et violette, qui ne sont pas totalement ionisées à cette température. Les structures d'électroréflexion (*fig.* 3 *b*) à 293°K sont également centrées autour des raies excitoniques.

Il semble donc que l'effet observé, dans la partie bleue et violette du spectre de Cu_2O, est principalement dû à une ionisation des niveaux excitoniques et que les structures d'électroréflexion soient plutôt associées aux excitons qu'aux transitions interbandes correspondantes.

Afin de confirmer cette interprétation, une étude quantitative en fonction du champ électrique et de la température est actuellement en cours.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) A. Daunois, J. L. Deiss et S. Nikitine, *Phys. Lett.* (à paraître).

(2) J. B. Grun et S. Nikitine, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 159.

(3) S. Nikitine, J. L. Deiss et K. S. Song, *Comptes rendus du 7e Congrès international sur la Physique des Semi-conducteurs*, Paris, 1964, p. 903.

(4) H. Haken, *Proceedings of the International conference on the Physics of Semi-conductors*, Exeter, 1962.

(5) C. B. Duke et M. E. Alferieff, *Phys. Rev. Lett.*, 15, 1965, p. 625; *Phys. Rev.*, 145, 1966, p. 583.

(6) A. Daunois, J. L. Deiss et B. Meyer, *J. Phys.*, 27, 1966, p. 142; J. B. Grun, M. Sieskind et S. Nikitine, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 119; E. F. Gross et Chang Kuang-Yin, *Sov. Phys. Solid State*, 4, 1962, p. 186.

(*Faculté des Sciences, Institut de Physique, Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps solide, 5, rue de l'Université, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les phénomènes de germination et de croissance de la zircone, ainsi que de striation du zirconium, au cours de la réaction de ce métal avec l'oxygène sous basses pressions, aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Jean Païdassi** et **Jean Nierlich**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les conditions de formation des germes de zircone et des striations à la surface du zirconium Van Arkel de haute pureté ont été précisées en fonction de la pression d'oxygène, ainsi que de la durée et de la température de la réaction.

L'étude micrographique de l'oxydation ménagée du zirconium à haute température sous faible pression d'oxygène n'a fait l'objet jusqu'à présent que d'un nombre réduit de recherches dont les principales sont celles de Perdereau et Bardolle (1), Béranger et Lacombe (2), ainsi que Renucci et Langeron (3).

Cela nous a incités à consacrer à cette réaction une étude détaillée en mettant en œuvre un zirconium Van Arkel de haute pureté et, tout en nous limitant au domaine d'existence de sa phase α, en opérant dans un plus ample intervalle de températures (710 à 855°C) et de pressions d'oxygène (3.10^{-3} à 1.10^{-6} torr).

Les plaquettes servant d'échantillons étaient découpées aux dimensions suivantes : 15×10 mm, dans une tôle d'environ 1,5 mm d'épaisseur, obtenue par laminage à froid des barreaux de départ. Elles étaient soumises à une préparation soignée, qui comportait successivement un polissage mécanique sous eau jusqu'au papier *carborundum* 600, un dégraissage au toluène, un recuit sous vide poussé ($<10^{-6}$ torr) à 800°C pendant 3 h afin d'assurer la recristallisation du métal, enfin un polissage chimique dans un bain fluorhydrique aqueux (60 % HNO_3; 5 % HF) pendant 3 mn. Quant à l'oxygène utilisé, il renfermait environ 20.10^{-6} (en volume) d'impuretés gazeuses et était de plus soigneusement desséché ($H_2O < 2\text{-}3.10^{-6}$).

La réaction était conduite dans une enceinte en silice où un vide poussé préalable ($<10^{-6}$ torr), puis une pression d'oxygène fixée à l'avance, pouvaient être établis au niveau de l'échantillon, l'essai d'oxydation étant terminé par une trempe de ce dernier.

A titre d'exemple, oxydons un échantillon de zirconium dans les conditions suivantes : $p_{O_2} = 9{,}5.10^{-5}$ torr; température : 810°C, en suivant à l'aide de la microscopie et de la diffraction des électrons l'évolution de sa surface, examinée éventuellement à la température de l'essai alors réalisé dans le diffractomètre lui-même.

1. Le métal se recouvre tout d'abord d'un très mince film d'oxyde primaire, ce recouvrement étant particulièrement rapide pour certains grains favorablement orientés. Au fur et à mesure que ce film envahit

la surface de l'échantillon, la différenciation des grains du métal sous-jacent diminue, quand ils sont examinés en lumière polarisée. Ce film est constitué par de la zircone monoclinique qui est épitaxique sur le métal.

Simultanément apparaissent à la surface de l'échantillon de légers changements topographiques. La technique d'illumination normale ne permet pas en général de les révéler. Aussi avons-nous dû faire appel à la technique de contraste interférentiel de Nomarski. Le faciès que l'on observe alors correspond à des plissements parallèles suivant deux directions différentes qui changent d'un grain du métal à l'autre (*fig.* 1). Comme dans le cas de la formation de la couche de zircone épitaxique, ce phénomène affecte prématurément certains grains de zirconium, sans doute parce qu'ils sont orientés plus favorablement que les autres.

2. Cette période initiale ou d'induction, dont la durée est d'environ 10 mn, dans les conditions d'oxydation précisées, prend fin au moment où apparaissent des germes aciculaires de zircone secondaire, également monoclinique, qui croissent d'abord à l'aplomb des joints de grains du métal (*fig.* 2). Ces aiguilles sont parallèles dans le domaine d'un grain à trois directions faisant entre elles des angles voisins de 60° (qui sont vraisemblablement les traces de plans $\{10\bar{1}0\}$ du métal), ce qui doit témoigner d'une forte texture préférentielle qui serait conforme à celle trouvée par divers auteurs [(5), (6)] après laminage et recuit du zirconium à 800°C.

Quand on augmente la durée d'oxydation, les aiguilles précédentes s'allongent en s'élargissant, d'autres apparaissent à l'intérieur du grain qui devient finalement recouvert entièrement par les « germes ».

Comme les précédentes, cette étape de germination apparaît et se développe d'abord sur certains grains privilégiés du métal, le phénomène correspondant semblant être d'ailleurs très sensible à l'orientation cristalline.

3. Finalement, quand les germes ont recouvert toute la surface de l'échantillon, commence la période de croissance uniforme de l'oxyde secondaire sur l'ensemble de celle-ci.

L'influence, tant de la pression que de la température, est considérable sur chacune des trois périodes 1, 2 et 3. C'est ainsi que les variations de t_0 et de t_1, temps qui correspondent à l'apparition respectivement des premières aiguilles et de la couche continue de zircone, en fonction de la

EXPLICATION DES PLANCHES.

Zirconium Van Arkel oxydé dans les conditions suivantes :

Fig. 1 : $9,5.10^{-5}$ torr; 810°C; 8 mn. (G × 300.)
Fig. 2 : $9,5.10^{-5}$ torr; 810°C; 15 mn. (G × 300.)
Fig. 4 : $9,5.10^{-5}$ torr; 810°C; 15 mn. (G × 300.)
Fig. 5 : $9,5.10^{-5}$ torr; 710°C; 8 mn. (G × 400.)



Fig. 1.



Fig. 2.

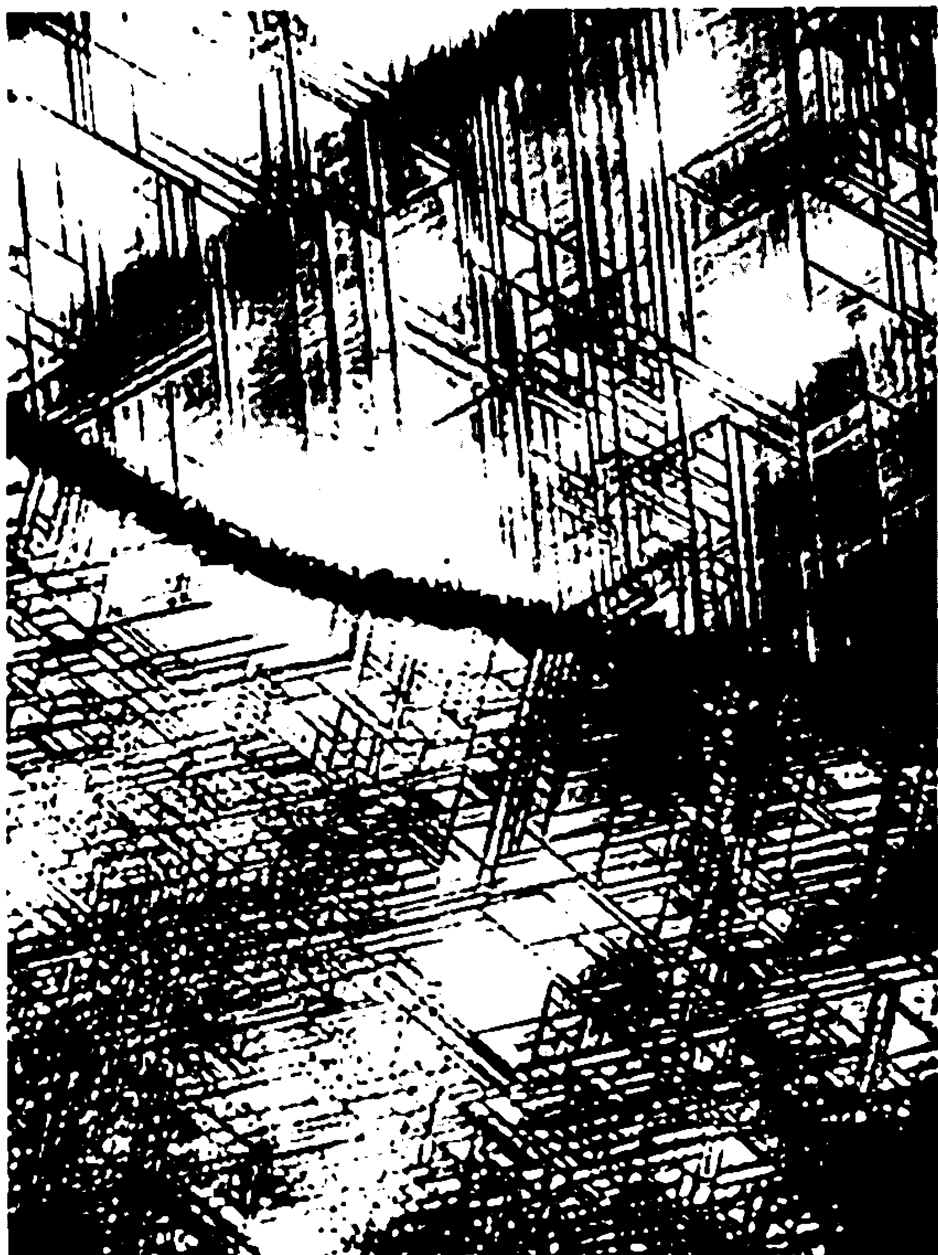


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

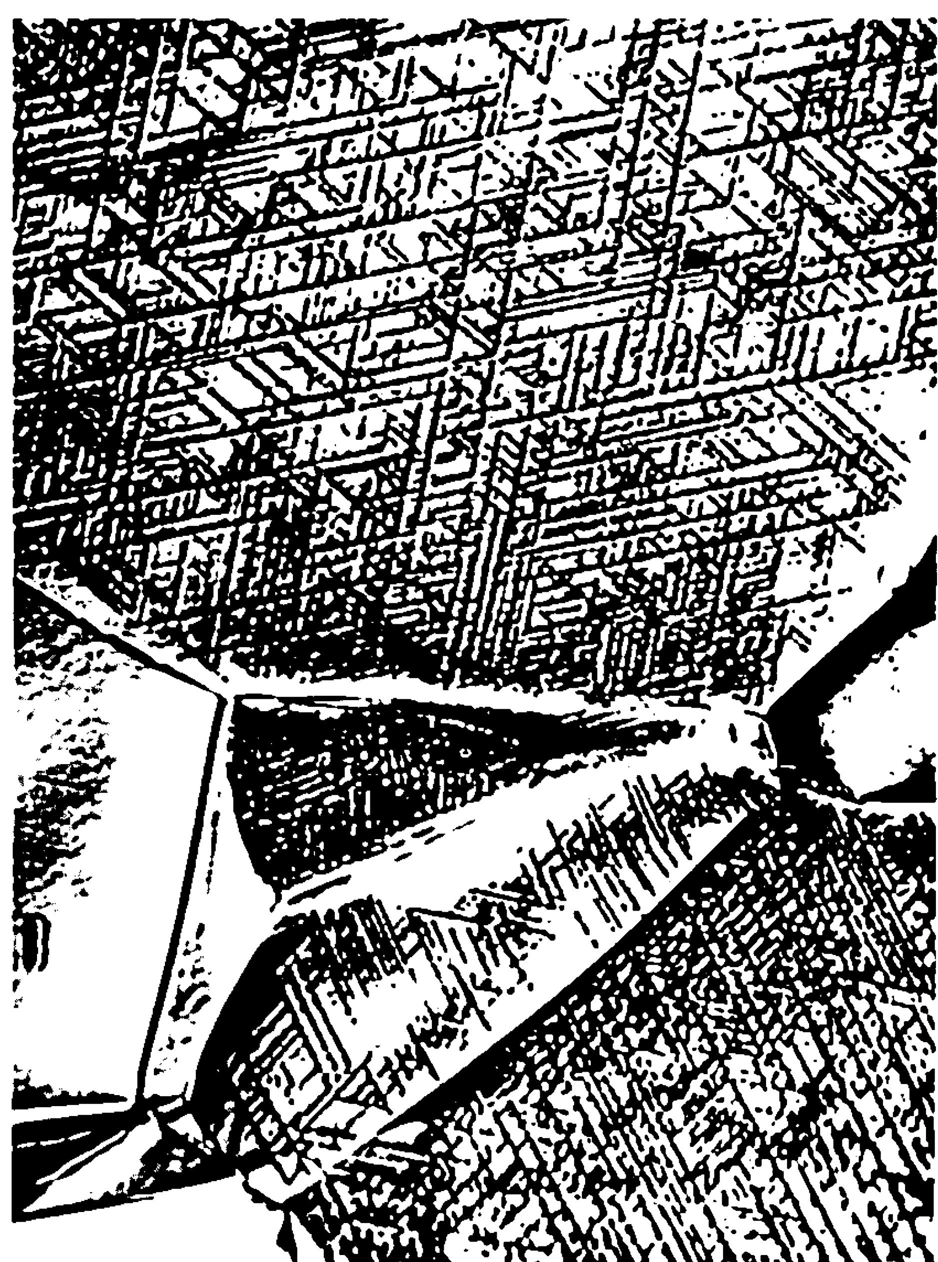


Fig. 7.

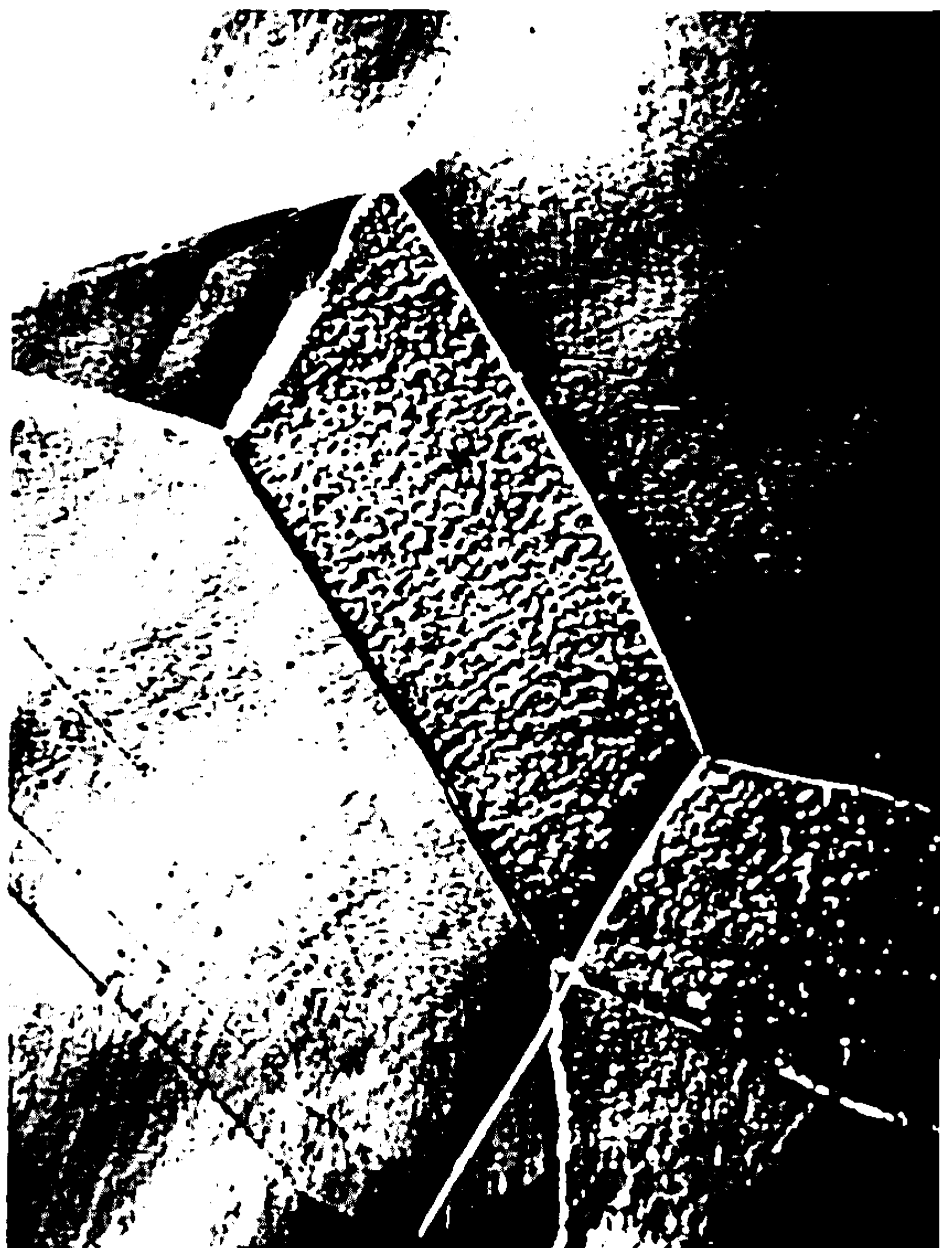


Fig. 8.

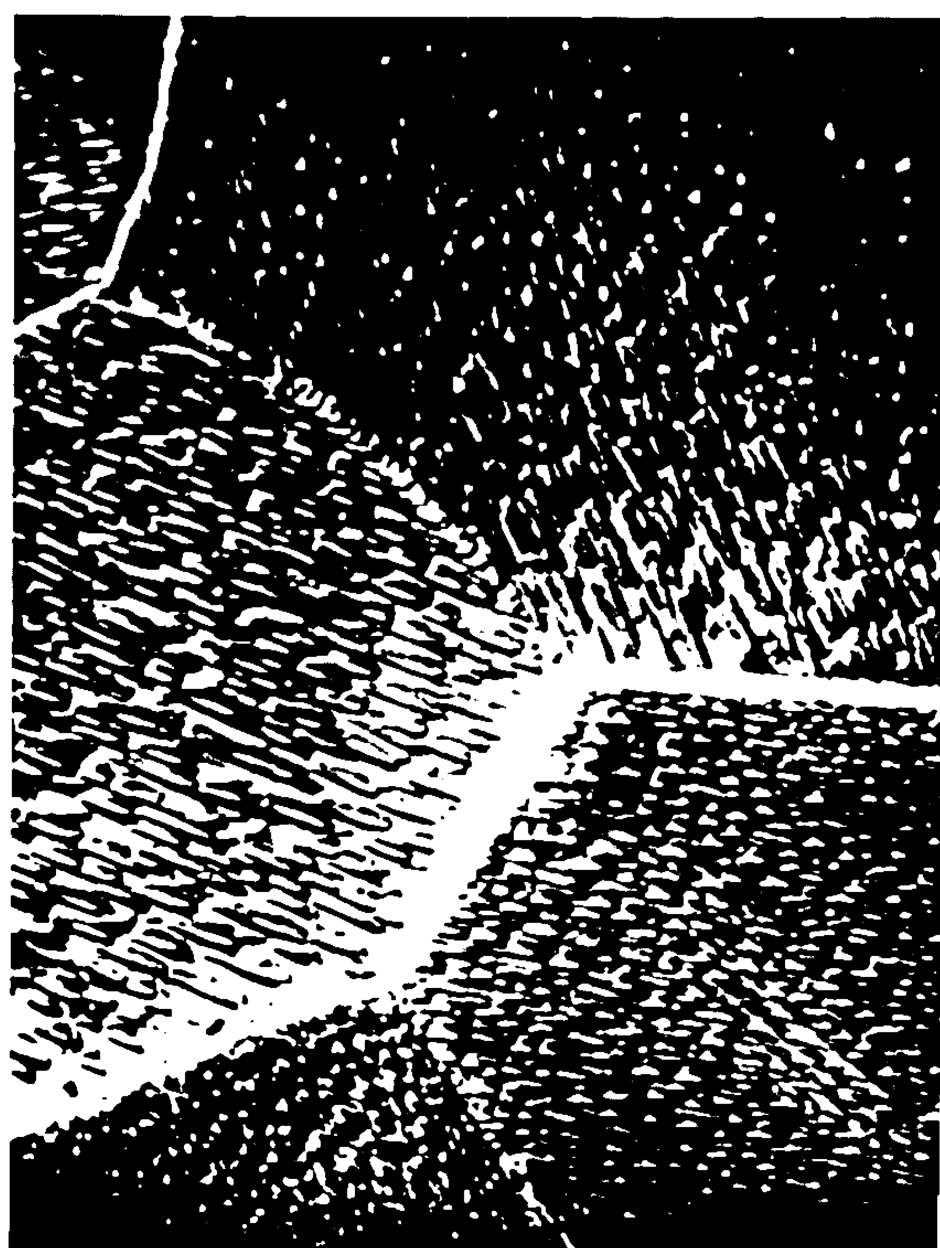


Fig. 9.

Fig. 6 : 5,6.10⁻⁴ torr; 810°C; 8 mn. (G × 300.)

Fig. 7 : 3,1.10⁻⁵ torr; 810°C; 80 mn. (G × 300.)

Fig. 8 : 7.10⁻⁶ torr; 810°C; 24 h. (G × 600.)

Fig. 9 : 1.10⁻⁶ torr; 810°C; 64 h (G × 800.)

pression p_{O_2}, ont été représentées, pour 810°C, sur le diagramme de la figure 3, par les droites D_2 et Δ_2. La variation de t_0 en fonction de p_{O_2} pour les trois autres températures explorées (710, 830 et 855°C) a été traduite également sur la figure 3 par les droites D_1, D_3 et D_4, à pente d'autant plus faible que la température d'oxydation est plus élevée.

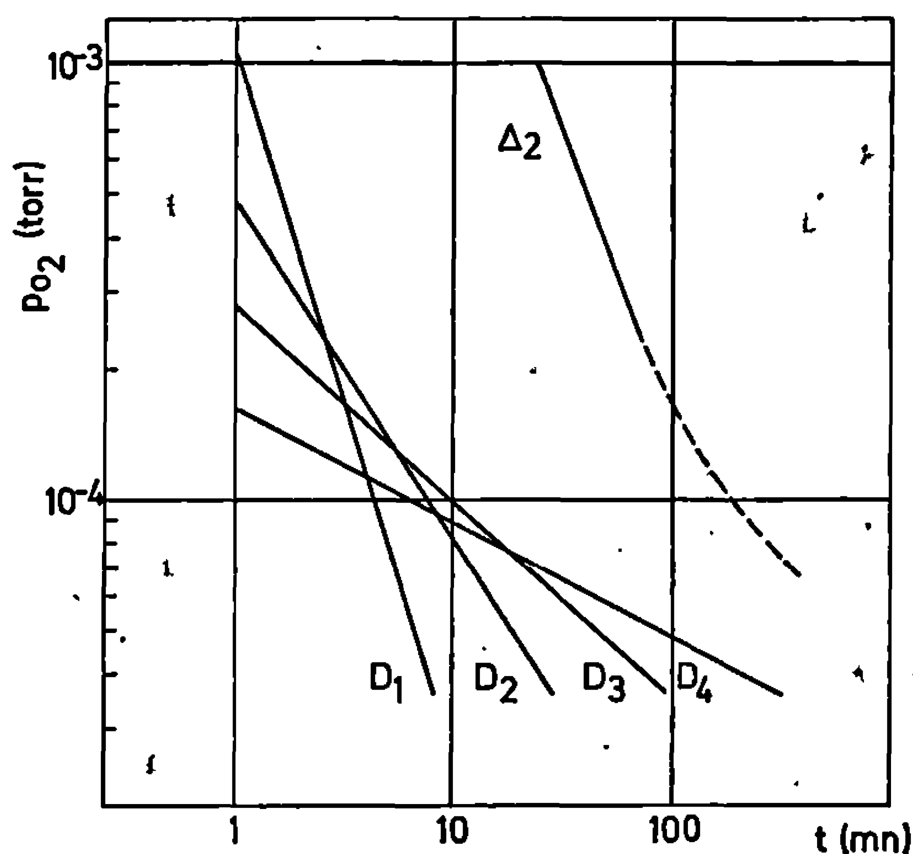


Fig. 3. — Conditions de formation des germes de ZrO_2 à la surface du zirconium Van Arkel à 710°C (droite D_1), 810°C (D_2 et Δ_2), 830°C (D_3) et 855°C (D_4).

Par ailleurs, plusieurs caractéristiques du processus de germination et de croissance de la zircone sont analogues à celles mises en évidence en particulier par Bénard et coll. [(7), (8)] dans le cas d'autres réactions gaz-métal. En particulier, une augmentation de la température, ainsi qu'une décroissance de la pression, ont pour effet de diminuer le nombre des aiguilles et d'augmenter leur taille (*fig.* 4, 5, 6 et 7).

Nous pensons que la formation des aiguilles de zircone est en relation avec la saturation progressive du métal en oxygène qui, suivant les conditions expérimentales (de température et de pression), a lieu d'abord aux joints de grains du métal ou au cœur de ceux-ci. Dans tous les cas, cette saturation progresserait de préférence suivant les plans $\{10\bar{1}0\}$ ou suivant les intersections de ceux-ci avec la surface, conduisant à l'aspect en aiguilles observé.

Examinons maintenant ce qui se passe quand la pression p_0, est abaissée au-dessous de 3.10^{-8} torr. La forme des germes change alors; ils sont initialement très petits et à aucun stade de leur développement ne présentent de forme cristalline définie (*fig.* 8).

Enfin, sous une pression de 1.10^{-8} torr, aucun germe n'apparaît plus; cependant, pour une durée de traitement suffisante (15 h à 810°C), des stries et des facettes deviennent visibles au microscope, à la surface du métal.

Leur aspect, identique au sein d'un même grain, diffère d'un grain à l'autre (*fig.* 9). Nous croyons qu'elles sont dues à une augmentation de l'anisotropie de tension superficielle des diverses faces cristallines du zirconium, vraisemblablement par suite de la formation d'une couche d'oxygène chimisorbé. Ce phénomène, étudié de façon approfondie par Bénard et coll. ([6]), présente un grand caractère de généralité et suppose une réorganisation de la surface du métal suffisamment rapide, donc une température suffisamment élevée. Il a été observé récemment par Renucci et Langeron ([8]) dans le domaine du zirconium β à 1070°C, mais nos observations prouvent qu'il peut déjà être spectaculaire à une température aussi basse que 700°C.

(*) Séance du 1er juillet 1968.

([1]) M. Perdereau et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2477.
([2]) G. Béranger et P. Lacombe, 9e *Colloque de Métallurgie*, C. E. N. Saclay, juin 1965; *Étude sur la corrosion et la protection du zirconium et de ses alliages*, Presses Universitaires de France, Paris, 1966, p. 181.
([3]) L. Renucci et J.-P. Langeron, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 673; *J. Nuclear Materials*, 23, 1967, p. 79.
([4]) Les principales impuretés du zirconium de départ, en parties par million, étaient les suivantes : Al < 80; Cr < 30; Fe < 80; Cr < 30; Si = 65; Ti < 30; H_2 = 7; O_2 = 17.
([5]) H. Demars et P. Lehr, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2688.
([6]) J. H. Keeler, W. R. Hibbards et B. F. Decker, *J. Metals*, 5, 1953, p. 932; J. H. Keeler et A. H. Geisler, *J. Metals*, 7, 1955, p. 395.
([7]) J. Bénard, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 61-83.
([8]) *Processus de nucléation dans les réactions des gaz sur les métaux et problèmes connexes*, Colloque n° 122, C. N. R. S., 1963, Éditions du C. N. R. S., 1965.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,
Section de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,
B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure du champ électrique à la surface des solides.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre A. Beaufils** et **Robert Ranchoux**, transmise par M. Marcel Prettre.

Mignollet a observé ([1]) que l'adsorption de xénon sur divers métaux à la température de l'azote liquide donnait lieu à une variation importante du potentiel de surface du métal.

Le but de ce travail est d'exploiter cette observation en traçant la courbe représentant les variations V du potentiel de surface d'un solide lors de l'adsorption de gaz rares en fonction de la pression P du gaz étudié et en déduisant de cette courbe une mesure du champ électrique sur la surface étudiée.

On fait pour cela les hypothèses suivantes : On admet que les atomes adsorbés sont dispersés uniformément sur la surface et que celle-ci ne présente pas de site préférentiel d'adsorption. On suppose que le champ électrique superficiel E_S polarise les atomes adsorbés et que ceux-ci peuvent être caractérisés par leur polarisabilité α et leur rayon a_0. On suppose enfin que seule la première couche adsorbée est soumise à un champ électrique appréciable et contribue à la variation du potentiel de surface. Le nombre d'atomes dans cette couche est

$$N = C \frac{P}{P_0} N_0,$$

C, coefficient d'adsorption; P_0, pression de vapeur saturante de l'adsorbat étudié à l'état condensé à la température de l'expérience; N_0, nombre d'atomes par unité de surface dans une monocouche complète.

Tenant compte du champ électrique créé par les dipôles voisins, on obtient la relation

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2 a_0 E_S} + \frac{P_0}{4 \pi \alpha E_S N_0 C} \frac{1}{P}.$$

Partie expérimentale. — Nous avons étudié l'adsorption d'argon à la température de l'azote liquide sur un film d'or évaporé. Les variations du potentiel de surface sont mesurées par la méthode de l'électrode vibrante ([2]). L'électrode de référence est une feuille d'or.

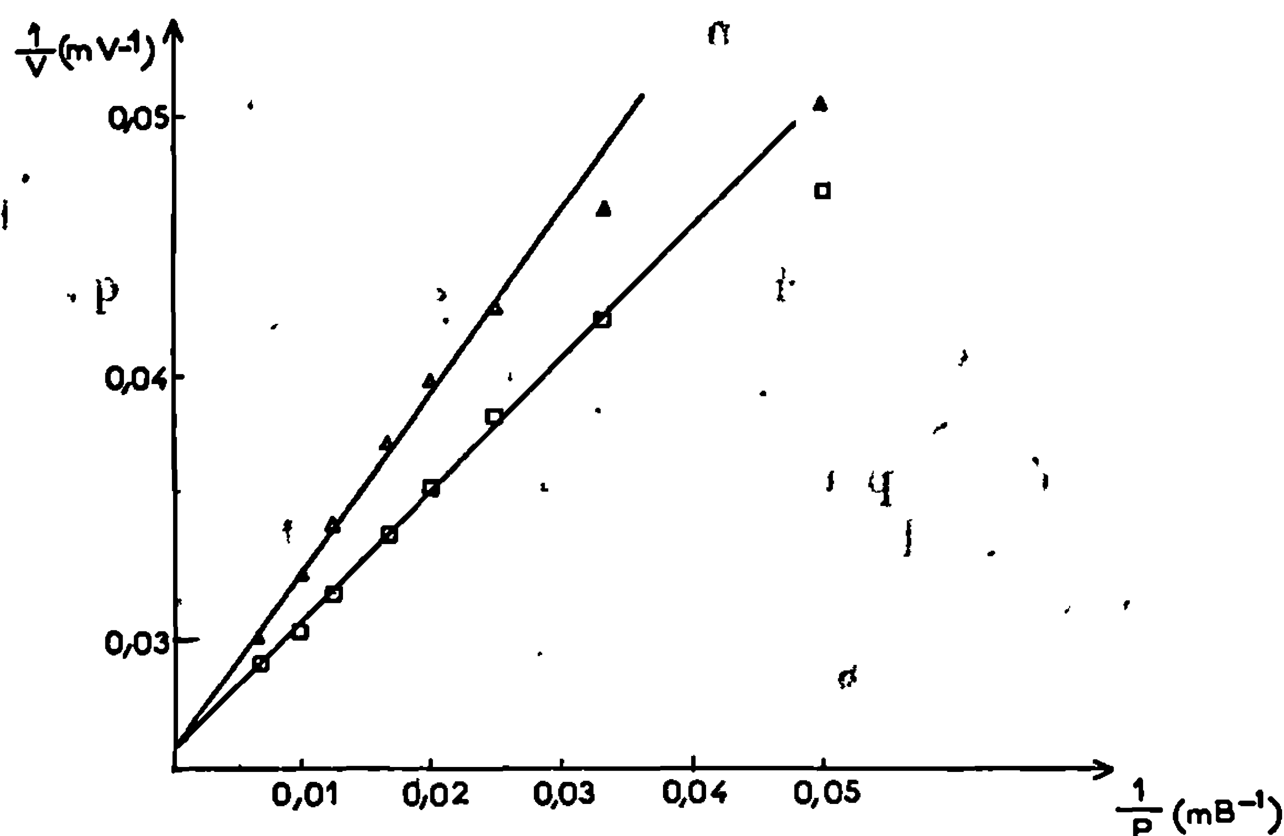
Un dispositif auxiliaire permet de chauffer l'électrode de référence à une température telle que l'adsorption de gaz rare y soit négligeable. Le potentiel de l'électrode de référence est alors invariable. L'utilisation de ce dispositif provoque une légère élévation de la température de la surface étudiée, mais on vérifie que la forme de l'isotherme V (P) n'en est pas affectée.

Le vide dans l'enceinte avant adsorption est réalisé par un tamis moléculaire refroidi à la température de l'azote liquide. L'argon est introduit

par sublimation d'argon contenu dans un piège à la température de l'azote liquide.

Après une première évacuation de la cellule, on refroidit la surface étudiée par introduction d'azote liquide et on réalise plusieurs cycles — adsorption d'argon à plusieurs pressions puis évacuation — sans changer la température de l'électrode de mesure.

Après deux ou trois cycles, les expériences deviennent reproductibles et en particulier l'évacuation après adsorption d'argon ramène toujours rapidement le potentiel de surface à la valeur initiale, c'est-à-dire qu'aucun contaminant (notamment la vapeur d'eau), difficile à désorber dans ces conditions, n'a été introduit avec l'argon.



Les courbes de la figure, tracées à partir de résultats expérimentaux dans des conditions ne différant que par la puissance de chauffage de l'électrode de référence, montrent que la relation linéaire entre $1/V$ et $1/P$ est bien vérifiée lorsque la pression est comprise dans l'intervalle compris entre $0{,}05\ P_0$ et $0{,}25\ P_0$.

Aux basses pressions il est probable que le coefficient d'adsorption C dépend du degré de recouvrement de la surface, soit à cause de l'hétérogénéité de celle-ci, soit en raison de l'interaction entre dipôles.

On déduit de l'ordonnée à l'origine une estimation du champ électrique à la surface de l'or dans les conditions de l'expérience :

$$E_S = 1{,}2 \cdot 10^8\ \mathrm{V.m^{-1}}.$$

Ce champ est dirigé vers l'intérieur du solide.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) J. C. P. MIGNOLET, *Disc. Faraday Soc.*, 8, 1950, p. 105.

(2) W. A. ZISMAN, *Rev. Sc. Instr.*, 3, 1932, p. 367.

(*Laboratoire de Catalyse, Faculté des Sciences de Lille,*
B. P. n° 36, 59-*Lille, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polymorphisme du tétraformiate de thorium à ses différents degrés d'hydratation.* Note (*) de Mme **Michèle Breysse**, MM. **Bernard Mentzen** et **Alain Navarro**, transmise par M. Marcel Prettre.

Nous avons reconnu deux variétés allotropiques du formiate $Th(HCOO)_4$, $2/3\ H_2O$. Un départ suffisamment lent de l'eau d'hydratation permet à la structure de chacune de ces variétés de se maintenir jusqu'au stade du sel anhydre. En plus des deux variétés ainsi engendrées, nous avons caractérisé trois autres variétés allotropiques du formiate anhydre, et vérifié l'isomorphisme de deux d'entre elles avec deux variétés de $U(HCOO)_4$.

L'étude des propriétés physicochimiques du tétraformiate de thorium [(1), (2), (3)] nous a montré l'existence des trois degrés d'hydratation :

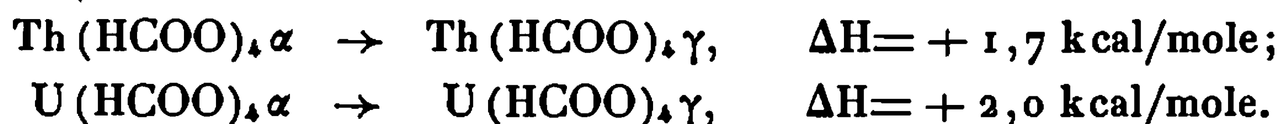

$Th(HCOO)_4,\ 3H_2O$, $Th(HCOO)_4,\ 2/3H_2O$, $Th(HCOO)_4$.

Une étude plus détaillée, inspirée par les récents travaux sur le tétraformiate d'uranium IV [(4), (5)] a été entreprise dans le but d'établir l'existence d'éventuelles variétés allotropiques correspondant à chacune de ces formules. Elle a utilisé conjointement les techniques de diffraction des rayons X, de spectrophotométrie infrarouge et de microcalorimétrie différentielle.

Une thermogravimétrie lente, effectuée à 0,5°C/jour sur le trihydrate met nettement en évidence le palier de l'hydrate intermédiaire, entre 52,0 et 60,0°C dans nos conditions expérimentales, et le palier du sel anhydre, entre 62,4 et 67,0°C. L'analyse radiocristallographique de $Th(HCOO)_4$, $2/3\ H_2O$ ainsi obtenu montre qu'il s'agit d'une variété, que nous appellerons L, différente de celle déjà obtenue par synthèse directe et précédemment caractérisée par son diagramme de diffraction que nous appellerons M.

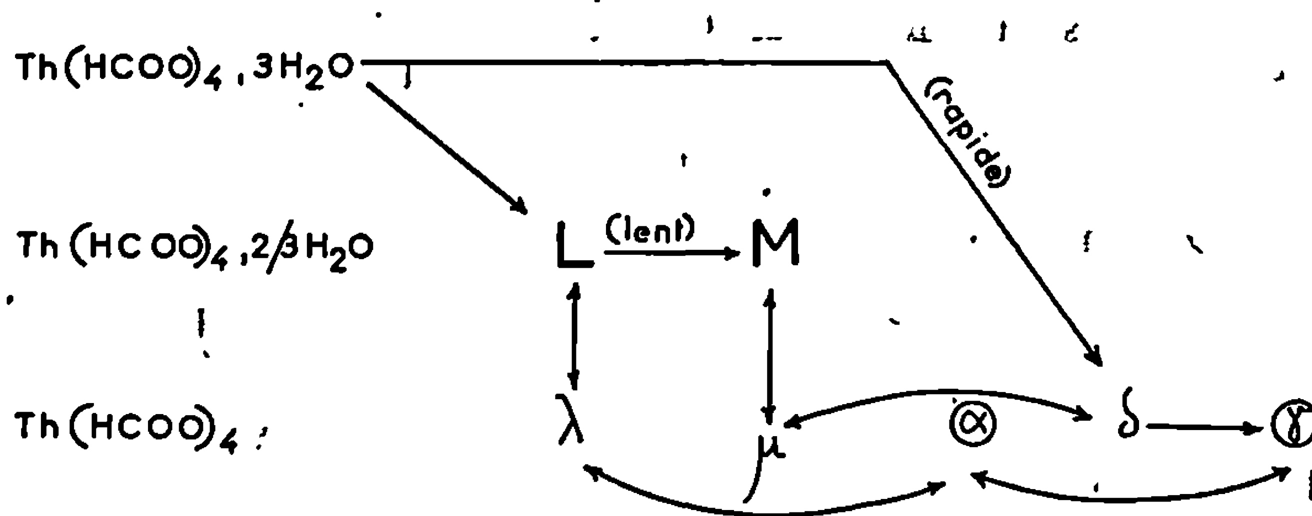
La structure de L ne varie pas au cours de la déshydratation ultérieure. La variété anhydre ainsi obtenue est identique à celle déjà décrite (3), et nous la nommerons λ. Le chauffage de λ à 0,5°C/jour à poids constant fait passer à partir de 64,5°C à une nouvelle structure, isomorphe de $U(HCOO)_4\alpha$, et que nous appellerons donc $Th(HCOO)_4\alpha$. Inversement, lorsqu'on refroidit lentement cette dernière variété, on retrouve au-dessous de 64,5°C la variété λ.

La variété α donne naissance par chauffage à une variété nouvelle γ, isomorphe de la variété γ déjà signalée du formiate d'uranium IV, la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ étant réversible et rapide pour le formiate de thorium comme pour le formiate d'uranium IV, et les variations d'enthalpie correspondantes sont voisines :


$Th(HCOO)_4\alpha \rightarrow Th(HCOO)_4\gamma$, $\Delta H = +1,7$ kcal/mole;
$U(HCOO)_4\alpha \rightarrow U(HCOO)_4\gamma$, $\Delta H = +2,0$ kcal/mole.

La variété M de $Th(HCOO)_4$, 2/3 H_2O soumise aux mêmes conditions de montée en température que la variété L se comporte différemment. La déshydratation engendre d'abord une variété anhydre μ. où la structure de M est conservée. La phase μ subit à 95°C une nouvelle transformation allotropique réversible qui fait passer à la phase anhydre δ qui peut être obtenue, soit par chauffage rapide de $Th(HCOO)_4$, 3 H_2O, soit par chauffage lent (0,5°C/jour) de M.

Enfin, le chauffage de δ au-delà de 122°C permet de retrouver la même phase γ que précédemment, qui redonne α au refroidissement. Les



diagrammes de diffraction X des phases α, δ et γ ont été obtenus au moyen d'un dispositif chauffant mis au point au laboratoire.

En conclusion, les diverses transformations mises en évidence ci-dessus peuvent se représenter par le schéma de la figure, où ont été entourées d'un cercle les phases dont l'isomorphisme avec les phases correspondantes du formiate d'uranium a été reconnu.

Les analyses par spectrophotométrie infrarouge et diffraction de rayons X montrent que tous les sels décrits dans cet article sont isotypes. La description de leur réseau fera l'objet de Mémoires ultérieurs.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) B. Claudel et B. Mentzen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1547.
(2) M. Chevreton, B. Claudel et B. Mentzen, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 890.
(3) J. Demarquay, Pham Quang Tho, B. Mentzen et B. Claudel, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1380.
(4) R. Bressat, B. Claudel et A. Navarro, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(5) R. Bressat, B. Claudel et A. Navarro, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1260.

(*Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,*
Laboratoire de Cinétique chimique,
20, *avenue Albert-Einstein,* 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la régression parabolique appliquée à un problème de cinétique chimique.* Note (*) de M. **Guy-Marie Côme**, présentée par M. Maurice Letort.

On montre que l'emploi d'une régression parabolique pour déterminer une constante de vitesse d'un mécanisme réactionnel, est controversable.

La méthode d'intégration numérique directe du système d'équations différentielles, représentatif du mécanisme proposé, et d'ajustement des constantes de vitesse par optimisation, que nous avons utilisée, paraît plus rapide et plus sûre que la technique précitée.

Markisz et Gettler ([1]) ont étudié l'addition, catalysée par une base, de l'acéto-acétate d'éthyle (B) sur la méthyl-vinyl-cétone (A). Cette réaction est compliquée, à pH élevé, par une réaction de décomposition de la méthyl-vinyl-cétone. Désignons par a et b les concentrations de A et B respectivement. Le mécanisme réactionnel proposé par Markisz et Gettler (en abrégé M. et G.) s'écrit :



(1) $$A \xrightarrow{k_1} \text{produits},$$

(2) $$A + B \xrightarrow{k_2} \text{produits}.$$

Ce mécanisme conduit au système d'équations différentielles :

$$-\frac{da}{dt} = k_1 a + k_2 ab,$$

$$-\frac{db}{dt} = k_2 ab$$

qui ne possède pas de solution analytique simple.

M. et G. ont préalablement déterminé k_1 en étudiant la réaction de décomposition de A seul, à pH élevé. Puis ils ont étudié la réaction d'un mélange de A et B en effectuant des analyses de A au cours du temps, pour les conditions initiales suivantes :

$$a_0 = 0{,}3686\,\text{M}; \quad b_0 = 0{,}2139\,\text{M};$$

pH = 9,24; force ionique : 0,104 M; température : 25°C.

Ils ont alors représenté la concentration a par un polynôme d'ordre 9 en fonction de la durée t de la réaction, soit :

$$a = a_0 + a_1 t + \ldots + a_9 t^9.$$

Les coefficients $a_0, a_1, \ldots, a_9$ ont été déterminés par une méthode de moindres carrés. L'ordre du polynôme a été pris le plus petit possible, compatible avec les résultats expérimentaux. M. et G. ont calculé la valeur de k_2 en utilisant simultanément :

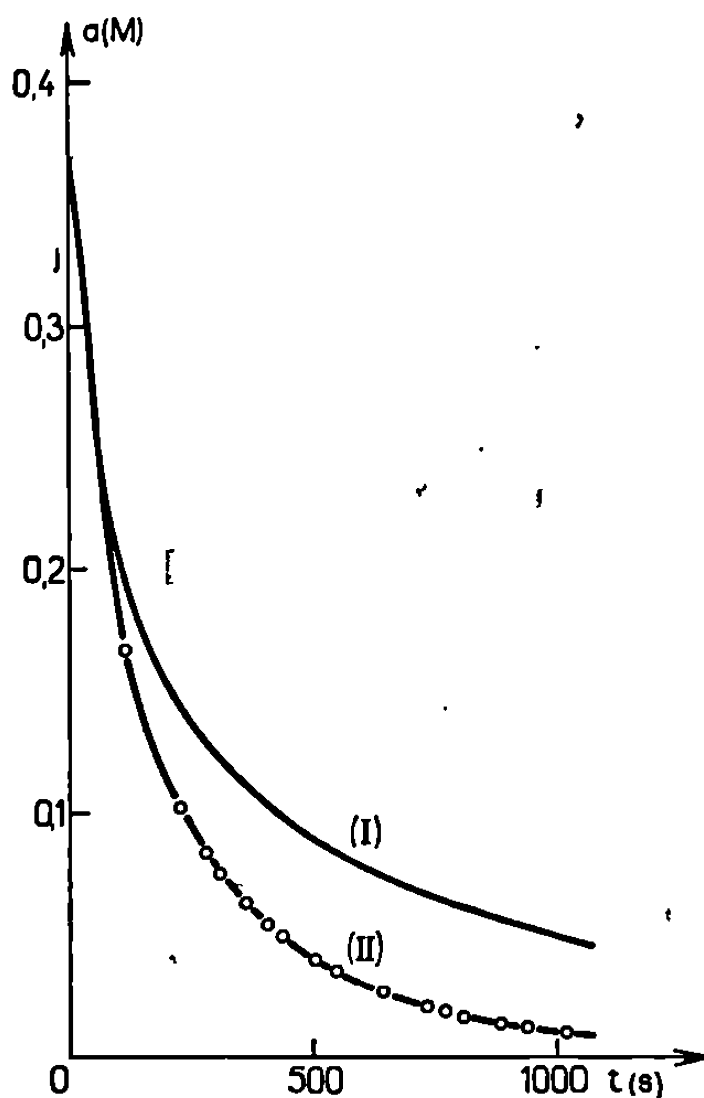
— l'équation de la parabole de régression :

$$a = a_0 + a_1 t + \ldots + a_9 t^9;$$

— une équation différentielle déduite du mécanisme proposé :

$$-\frac{da}{dt} = k_1 a + k_2 ab;$$

— une valeur de k_1, préalablement obtenue à partir d'une série d'expériences indépendantes, mais que M. et G. n'ont pas indiquée dans leur publication.



Variation de la concentration a
en méthyl-vinyl-cétone en fonction du temps.
O Résultats expérimentaux de M. et G.

Courbe (I) : Courbe calculée en utilisant les valeurs de k_1 et k_2 déduites du travail de M. et G.

» (II) : Courbe calculée en utilisant les valeurs de k_1 et k_2 obtenues par optimisation simultanée (présent travail).

En utilisant la valeur de k_2 calculée par M. et G. :

$$k_2 = 0{,}357 . 10^{-1}\ M^{-1} . s^{-1},$$

on peut déterminer la valeur de k_1 :

$$k_1 = \frac{-a_1 - k_2 a_0 b_0}{a_0}.$$

On obtient la valeur suivante :

$$k_1 = 0{,}973 . 10^{-3}\ s^{-1}.$$

Nous avons repris l'étude de ce problème en procédant à l'intégration numérique des équations différentielles représentatives du modèle. Nous

avons utilisé indifféremment la méthode d'Euler avec un pas de 0,1 s ou celle de Kutta-Runge d'ordre 2 avec un pas de 1s ([2]). Les deux procédés conduisent aux mêmes résultats; on peut estimer ([3]) que la précision des calculs est excellente.

1. Intégration des équations différentielles avec les valeurs de k_1 et k_2 déduites du travail de M. et G. — La courbe (I) de la figure 1 représente les variations de a, ainsi calculé, en fonction du temps. Les écarts avec les résultats expérimentaux de M. et G. sont très importants. Il nous faut chercher maintenant l'origine de ce désaccord.

2. Ajustement simultané des constantes k_1 et k_2. — Nous avons ajusté les *deux* constantes de vitesse sur *une* série d'expériences. Moyennant certaines hypothèses [*cf.* par exemple ([3])], on peut, en effet, obtenir des estimateurs « satisfaisants » de k_1 et k_2 en cherchant à rendre minimale la somme des carrés des écarts entre les valeurs calculées et expérimentales de a. Nous avons utilisé à cet effet la technique d'optimisation de Rosenbrock ([4]). On obtient, après optimisation, les valeurs suivantes :

$$k_1 = 0,227.10^{-2}\,s^{-1},$$
$$k_2 = 0,365.10^{-1}\,M^{-1}\,s^{-1}.$$

La courbe (II) représente les variations correspondantes de a en fonction du temps; on constate que l'accord avec les résultats expérimentaux est excellent. Mais la valeur de k_1 ainsi obtenue diffère notablement de celle que nous avons calculée à partir des résultats de M. et G., tandis que la valeur de k_2 est sensiblement la même.

Nous devons donc examiner s'il est possible de rendre compte des résultats expérimentaux avec la valeur de k_1 déduite, comme il est indiqué plus haut, des résultats de M. et G.

3. Ajustement de la constante k_2, la constante k_1 étant déduite des calculs de M. et G. — On effectue l'optimisation avec

$$k_1 = 0,973.10^{-3}\,s^{-1}.$$

Il s'avère que l'adaptation est impossible, le minimum de la somme des carrés des résidus conduisant à une courbe très voisine de la courbe (I). En fait, si l'inégalité $k_1 a < k_2 ab$ est vérifiée à l'instant initial, il n'en est plus de même à un avancement important de la réaction, ce qui explique l'influence de la constante k_1, lors de l'intégration.

4. Discussion et conclusion. — Nous avons montré directement (§ 2), par intégration numérique et optimisation, que le mécanisme réactionnel proposé par M. et G. est compatible avec leurs résultats expérimentaux concernant le mélange (A, B); par contre, la méthode préconisée par M. et G. ne met pas clairement en évidence une telle compatibilité. En outre, la valeur de k_1 que nous avons obtenue par intégration et optimisation à partir de la série d'expériences concernant le mélange (A, B) diffère de celle que nous avons recalculée à partir des données de M. et G. L'expli-

cation des causes de cette divergence dépasse le cadre du présent travail. On peut toutefois dire que le polynôme

$$a = a_0 + a_1 t + \ldots + a_9 t^9$$

n'est pas solution du système d'équations différentielles au voisinage du temps zéro, c'est-à-dire dans un domaine où a décroît fortement (comparé aux variations de a au-delà de $t = 100$ s).

La méthode d'intégration numérique et d'optimisation que nous avons utilisée paraît plus rapide et plus sûre que la technique de M. et G.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) J. A. Markisz et J. D. Gettler, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 3053.

(2) *Cf.* par exemple : J. Legras, *Précis d'Analyse numérique*, Dunod, Paris, 1963.

(3) G. M. Côme, 2e *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Nancy, 1968.

(4) H. H. Rosenbrock, *Computer J.*, 3, 1960, p. 175. Nous avons utilisé le programme écrit par M. C. Ostrowsky et Mlle C. Roy du Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
1, *rue Grandville,* 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CATALYSE. — *Activité catalytique d'un matériau nickel-thorine.* Note (*) de MM. **Bernard Goué** et **Jean-Claude Charbonnier**, transmise par M. Marcel Prettre.

La dispersion de particules de thorine, en stabilisant les dislocations du nickel, conserve les propriétés catalytiques du métal au cours de traitements thermiques poussés.

Certains auteurs ont montré que les défauts introduits par écrouissage dans la structure du nickel engendrent à la surface du métal des sites catalytiquement actifs. En effet, l'activité catalytique du nickel subit deux brusques diminutions à des températures correspondant respectivement à la disparition des lacunes et des dislocations ([1]).

Par conséquent, la stabilisation de ces défauts doit conserver les propriétés catalytiques du matériau lorsque celui-ci subit un traitement thermique. En ce qui concerne les dislocations, une telle stabilisation peut être obtenue par une dispersion de thorine dans la matrice du nickel ([2]).

Nous avons donc étudié l'évolution des propriétés catalytiques d'un tel matériau lorsque celui-ci subit des traitements isothermes.

Nous avons utilisé des échantillons (plaquettes et fils) obtenus par transformations mécaniques à partir d'une tige de nickel contenant 2 % en poids de thorine (« Cacermet S. A. »). La dimension des grains de nickel était d'environ 1 μ et celle des grains de thorine était comprise entre 0,01 et 0,1 μ. Au début de l'étude proprement dite, fils et plaquettes se trouvaient à l'état écroui. Les échantillons placés sous vide ont subi des recuits isothermes à 900°C.

L'évolution de la structure a été repérée à l'aide de mesures de résistivité et de dureté sous charge réduite (200 g) effectuées respectivement à l'aide d'un pont double de Thomson et d'un microduromètre « Leitz ». L'activité catalytique correspondait à l'énergie d'activation de la réaction de conversion para-ortho-hydrogène. Une diminution de l'activité se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation ([3]).

A la lecture des résultats obtenus (tableau I), nous voyons qu'avant de se stabiliser, la résistance électrique et la dureté du matériau accusent une légère diminution. La structure du catalyseur évoluerait donc au cours

Tableau I.

	Temps de recuit (mn) à 900° C.					
	0.	6.	10.	20.	40.	60.
Résistance électrique (10^{-4} Ω) $\pm 1.10^{-4}$ Ω au maximum	343	337	338	337	339	339
Dureté ($kg.mm^{-2}$) $\pm$ 5 $kg.mm^{-2}$	300	270	265	270	270	280
Énergie d'activation ($kcal.mole^{-1}$) $\pm$ 0,5 $kcal.mole^{-1}$	11	12,5	12,5	13,5	13,2	13,2

des premières minutes de recuit. Corrélativement, les propriétés catalytiques de la masse de contact diminuent avant de prendre une valeur constante.

Nous avons fait subir aux fils de nickel-thorine un recuit supplémentaire à 1050°C pendant 4 h, sous vide, et nous avons déterminé à nouveau l'énergie d'activation de la réaction test. Sa valeur était demeurée égale à 13 kcal.mole^{-1}. Ce résultat montre bien qu'après 20 mn de recuit à 900°C, l'activité catalytique du nickel-thorine défini précédemment est stabilisée.

Nous avons mesuré les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction test dans le cas d'échantillons de nickel pur (99,95 %) après écrouissage et après traitement thermique à 1050°C sous vide pendant 4 h. Les résultats obtenus montrent (tableau II) qu'un recuit énergique diminue considérablement l'activité catalytique du nickel pur.

TABLEAU II.

Nickel pur.	Énergie d'activation de la réaction test.
Écroui à 30 %................	8 ± 0,4 kcal.mole^{-1}
Après recuit à 1050°C sous vide pendant 4 h................	19 ± 2 »

Les résultats expérimentaux peuvent s'interpréter comme suit :

Dans un métal, tout défaut, par exemple des particules d'oxyde réfractaire, s'oppose à la migration des dislocations, migration qui préside aux phénomènes de restauration et de recristallisation [4].

Dans le cas du nickel-thorine, une partie des défauts est stabilisée par les particules d'oxydes, l'autre partie pouvant être éliminée au début du traitement thermique.

Par contre, le recuit prolongé du nickel doit conduire à une structure cristalline plus parfaite, avec une densité de défauts résiduels beaucoup moins importante que dans le cas précédent.

En ce qui concerne nos matériaux, la présence de sites catalytiquement actifs étant liée à l'existence de dislocations, on conçoit donc qu'après une diminution initiale, l'activité catalytique du nickel-thorine se stabilise d'une part, et conserve, d'autre part, une valeur supérieure à celle du nickel pur [5].

Ce travail a été réalisé avec le soutien de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Contrat n° 67-00-803).

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) I. UHARA, S. KISHIMITO, T. HIKINO, K. GAYEYAMO, H. HAMADA et V. NUMATA, *J. Phys. Chem.*, 67, n° 5, 1963, p. 996.
(2) R. MURPHY et N. J. GRANT, *Powder Metallurgy*, 10, 1962.
(3) B. GOUÉ, L. GUITARD et C. EDON, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1413.
(4) B. CHALMERS, *Métallurgie physique*, Dunod, Paris, 1963, p. 136.
(5) J. M. Dhénin a apporté une efficace collaboration technique.

(*Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, route de Nozay, 91-Marcoussis, Essonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Remarques sur les modifications apportées par les composés éthyléniques à l'électrocristallisation du nickel.* Note (*) de
MM. Michel Froment, Constantin Georgoulis et Mme Anne Hugot-Le Goff,
présentée par M. Jean Wyart.

Parmi les substances insaturées susceptibles d'être introduites en solution de type Watts, et de modifier le processus d'électrocristallisation du nickel, on met en évidence l'action spécifique des composés éthyléniques. Ceux-ci favorisent la formation de dépôts d'axe de texture [110], de rugosité élevée et de faible pouvoir réflecteur.

Il est connu [(1), (2)] que les alcools insaturés, introduits dans une solution de type Watts, ont une influence notable sur le processus d'électrocristallisation du nickel, les composés acétyléniques semblant avoir une activité supérieure à celle des éthyléniques. Nous montrerons dans cette Note que les composés éthyléniques ont, en fait, une action spécifique sur la texture, le faciès et les propriétés réflectrices des dépôts de nickel.

La figure 1 est relative à des dépôts obtenus en solution de Watts, après addition de quantités croissantes de *trans* butène-2 diol-1.4, et à une densité de courant J de 3 A/dm^2. Nous avons représenté les variations de la microrugosité des surfaces, caractérisée par son amplitude quadratique moyenne σ (3) et celles de leur pouvoir réflecteur Rt, mesuré à une longueur d'onde de 0,6 μ. On observe que, d'une part σ passe par un maximum pour une concentration de l'ordre de 3 mmol/l et que, d'autre part, le pouvoir réflecteur diminue notablement. De telles variations n'ont jamais été constatées avec les composés acétyléniques étudiés : rappelons que l'introduction de ceux-ci dans la solution de Watts entraîne une diminution progressive et importante de σ et ne modifie pas sensiblement le pouvoir réflecteur du dépôt, qui reste voisin de celui du nickel massif [(3), (4)].

Les particularités observées avec le composé éthylénique utilisé peuvent être reliées à des modifications de la texture des dépôts. Sur la figure 2, nous avons délimité les domaines d'existence des différents axes de texture présentés par les dépôts de nickel en fonction de la densité de courant d'électrolyse et de la concentration en *trans* butène-2 diol-1.4; ces axes de texture ont été déterminés par la diffraction des rayons X. L'introduction de l'adjuvant provoque la disparition des dépôts d'axe de texture [211], au profit de ceux d'axe de texture [110] qui n'existent, en l'absence de composés organiques, qu'à densité de courant très basse (5).

L'examen de répliques en microscopie électronique montre que le faciès des dépôts obtenus dans la zone notée 2 est constitué de pyramides

de taille élevée présentant une symétrie binaire (*fig.* 3 *a*). Les plans cristallins limitant ces pyramides font, avec le plan de base un angle, soit de 35, soit de 45°. Compte tenu de l'importance de cet angle, une fraction notable de l'énergie lumineuse incidente peut se perdre en réflexions multiples entre les faces des pyramides ce qui, si l'on se rapporte à la figure 1, explique la diminution du pouvoir réflecteur de la surface lorsque la concentration en *trans* butène-2 diol-1.4 est suffisante pour que l'on atteigne cette zone.

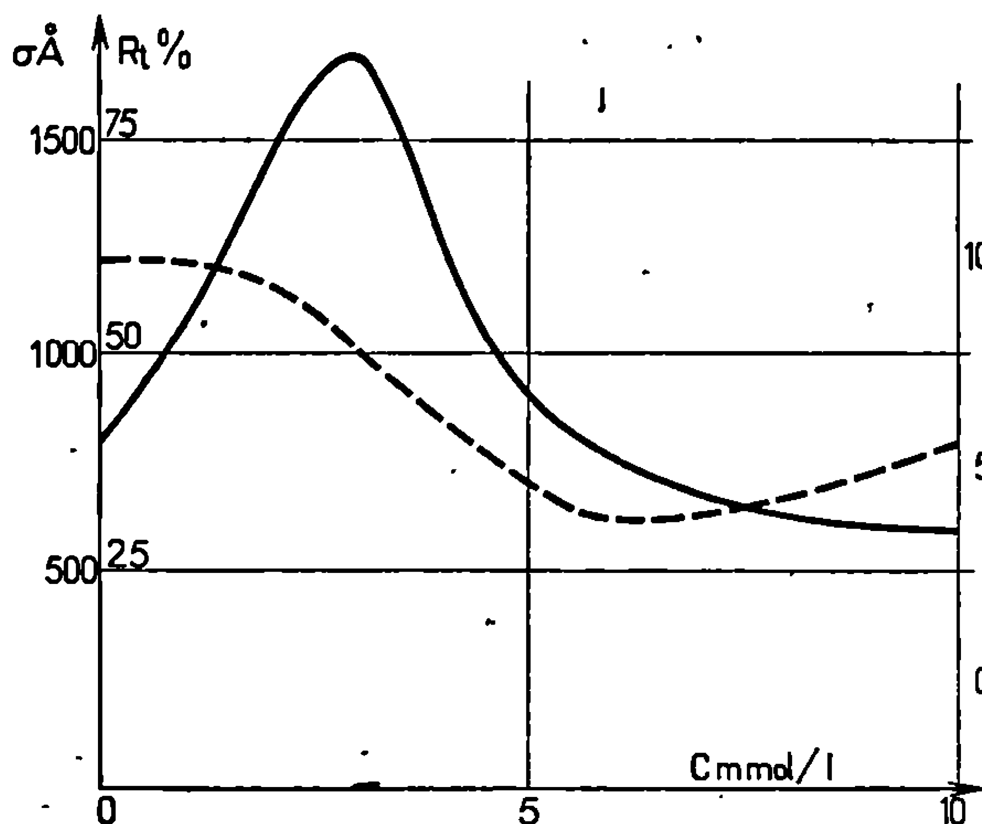


Fig. 1.

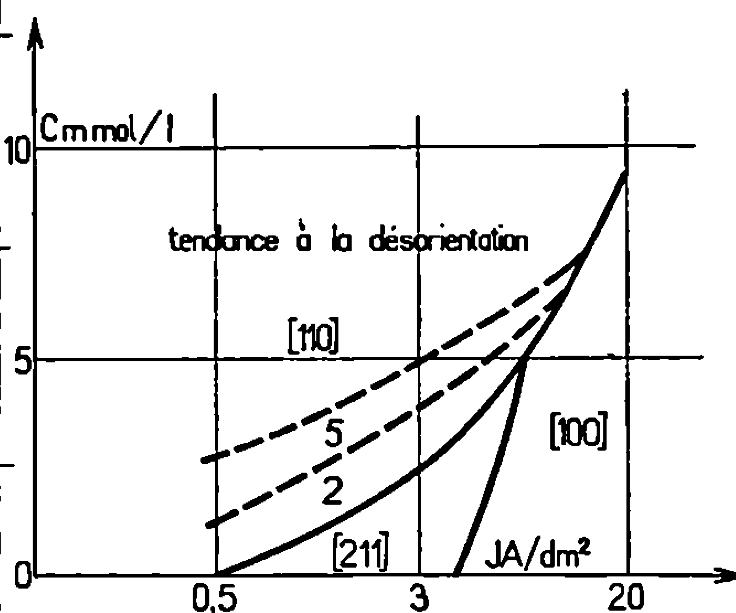


Fig. 2.

Fig. 1. — Amplitude quadratique moyenne σ du microrelief (courbe en traits pleins) et pouvoir réflecteur Rt du dépôt, mesuré à 0,6 μ (courbe en tirets), en fonction de la concentration en *trans* butène-2 diol-1.4.

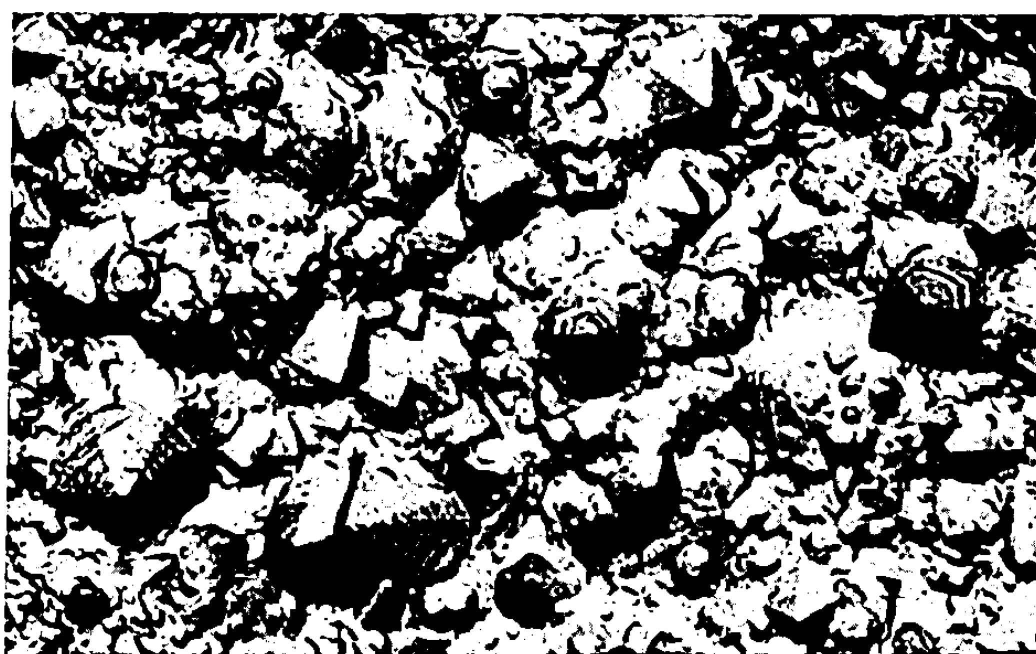
Fig. 2. — Axes de texture des dépôts de nickel réalisés à pH 4,5 en fonction de la densité de courant d'électrolyse et de la concentration en *trans* butène-2 diol-1.4.

Dans la zone notée 5, les pyramides à symétrie binaire sont, le plus souvent, remplacées par des pyramides à cinq faces (*fig.* 3 *b*), chacune d'elles faisant, avec le plan de base, un angle voisin de 35°. Les possibilités de réflexions multiples sont donc moins grandes qu'avec les pyramides à symétrie binaire, ce qui explique la remontée du pouvoir réflecteur lorsque l'on atteint cette zone, constatée sur la figure 1 lorsque la concentration en adjuvant dépasse 5 mmol/l.

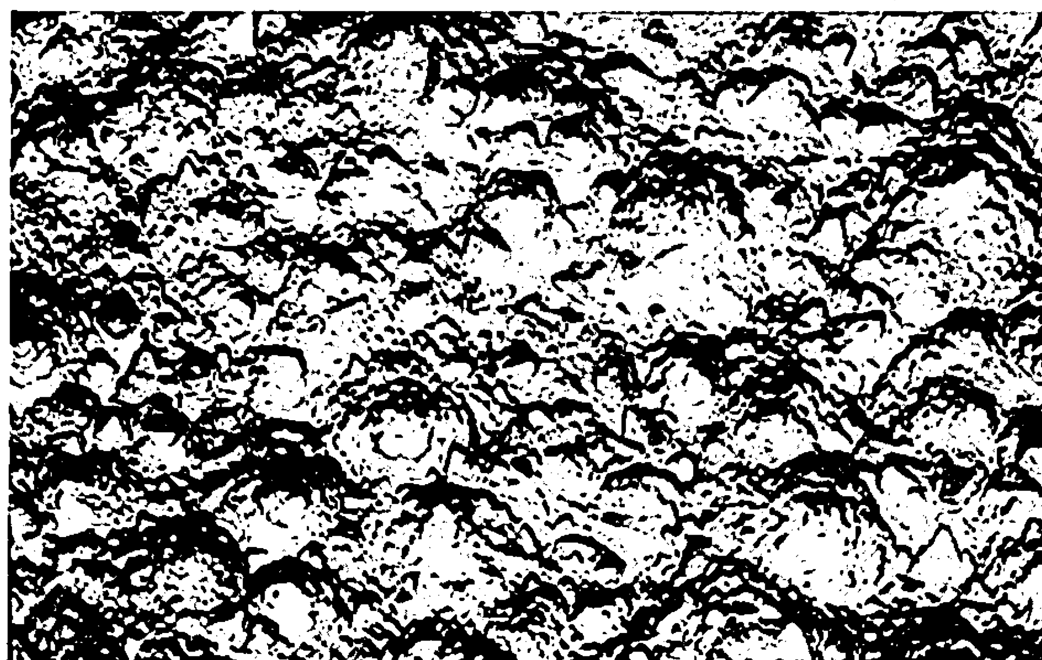
Pour les concentrations plus élevées, le faciès des dépôts perd son caractère cristallin (*fig.* 3 *c*) et l'examen des diagrammes de diffraction des rayons X laisse penser qu'il n'y a plus une orientation préférentielle bien nette. Il semble que la taille des grains diminue très notablement, ce qui s'accompagne d'une diminution de σ.



a.



b.



c.

Fig. 3. — Micrographies électroniques de dépôts de nickel obtenus à une densité de courant de 3 A/dm², et en présence de diverses concentrations C en *trans* butène-2 diol-1.4 (G × 15 000) : (*a*) C = 3 mmol/l; (*b*) C = 5 mmol/l; (*c*) C = 10 mmol/l.

Tous les composés éthyléniques étudiés, une vingtaine ([7]), se sont comportés de façon analogue, qu'ils soient acides ou alcools. On peut alors évaluer l'activité de ces composés, en prenant par exemple pour critère la concentration à laquelle la microrugosité est maximale, à une densité de

courant donnée, et relier cette activité à la structure de la molécule. On constate ainsi qu'un composé *cis* est plus actif qu'un composé *trans*, et une liaison en bout de chaîne plus active qu'une liaison disubstituée. Rappelons que des corrélations structure-activité analogues avaient été dégagées au cours de l'étude des composés acétyléniques ([4]). Cependant, dans ce dernier cas, le critère le plus intéressant pour traduire, par une grandeur numérique, l'activité du composé est la valeur minimale de microrugosité que peut présenter le dépôt. En effet, l'introduction de liaisons acétyléniques entraîne la formation de dépôts brillants, associés à l'apparition des axes de texture [211] et [311], qui sont favorisés aux dépens des axes de texture [110] et [100] ([6]).

(*) Séance du 30 septembre 1968.

([1]) M. Froment, C. Georgoulis et R. Wiart, *Bull. Soc. franç. Élec.*, 4, 1963, p. 713.
([2]) M. Froment, C. Georgoulis et I. Epelboin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5555.
([3]) A. Hugot-Le Goff, *Thèse*, Paris, 1966; *Galvanotechnik-Oberflächenschutz*, 8, 1967, p. 97, 121 et 143.
([4]) I. Epelboin, M. Froment et J. C. Lestrade, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4738.
([5]) M. Froment et G. Maurin, *J. Microscopie*, 7, 1968, p. 39.
([6]) M. Froment, G. Maurin et J. Thévenin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1125.
([7]) Cette étude a été menée dans le cadre de la R. C. P. 100 et des résultats préliminaires ont été présentés le 16 janvier 1968.

(*Physique des Liquides et Électrochimie,*
Groupe de Recherche n° 4 du C. N. R. S.
associé à la Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e
et *Chimie organique I, Équipe de Recherche associée n°* 138,
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Variation de la cission critique des divers modes de glissement de monocristaux d'uranium α déformés par compression en fonction de la température (entre 20 et 650°C).* Note (*) de MM. **John S. Daniel, André Le Floch, François Jean-Louis** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La déformation de monocristaux d'uranium α par compression permet de déterminer avec plus de précision la variation de la cission critique des modes de glissement (010) [100], (001)[100], (110) [1$\bar{1}$0] et (021) [1$\bar{1}$2] en fonction de la température (de 20 à 600°C). Un glissement (021) [100] a été de plus révélé, actif seulement à haute température (> 500°C). Ces résultats expérimentaux appuient les hypothèses basées sur la théorie de l'élasticité anisotrope.

Nous avons présenté récemment ([1]) les résultats d'une étude du glissement de monocristaux de changement de phase d'uranium de pureté nucléaire courante déformés par traction entre 400 et 650°C. Les nombreux inconvénients de l'essai de traction [difficultés de préparation de cristaux

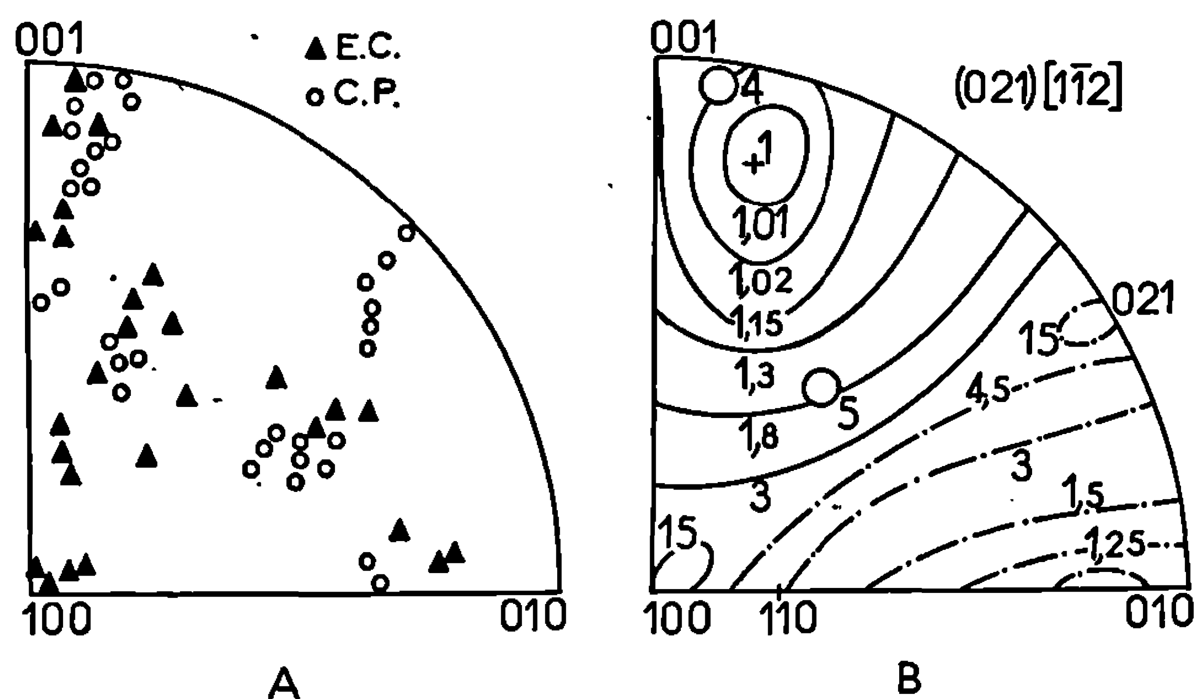


Fig. 1 A. — Projection stéréographique des plans normaux aux axes de compression des monocristaux étudiés (E. C., écrouissage critique; C. P., changement de phase).

Fig. 1 B. — Orientations des cristaux 4 et 5 et variation du facteur de Schmid 1/2 cos θ cos λ pour le système de glissement (021) [1$\bar{1}$2].

par écrouissage critique ([2]), gamme d'orientations limitée donnée par la méthode de changement de phase ([3])], nous ont conduits à continuer l'étude par essais de compression. Le montage de compression utilisé avait les mêmes caractéristiques de vide et de température que le montage de traction précédemment décrit ([4]).

Dans les gros cristaux obtenus, soit par écrouissage, soit par changement de phase β → α([5]), on a découpé par étincelage des échantillons parallé-

lépipédiques de 2,5 à 3,5 mm de long et de 1 à 2 mm^2 de section. Leur orientation a été déterminée par la méthode de Laue en retour et la figure 1 A indique les orientations des cristaux obtenus par les deux méthodes.

La vitesse de compression a été choisie de 2 % par minute. L'essai est arrêté dès que l'on atteint la limite élastique ou, au plus, 0,5 % de déformation plastique, et la cission critique réduite est calculée en mesurant la contrainte correspondant au premier écart à la linéarité de la courbe. Les plans de glissement sont identifiés par la méthode des deux surfaces orthogonales.

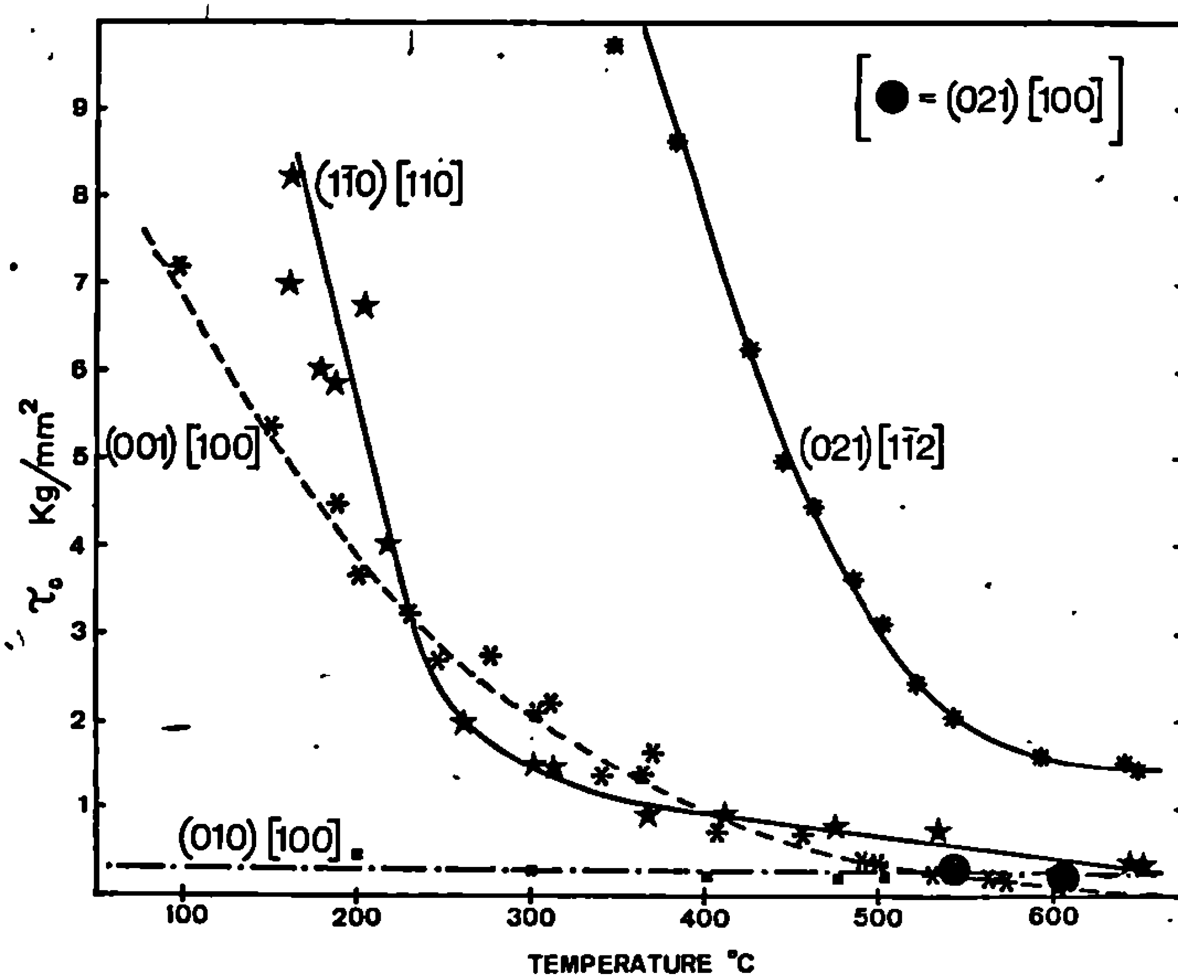


Fig. 2. — Variation de la contrainte de cission critique réduite avec la température pour les divers systèmes de glissement de l'uranium α.

Le premier but des essais de compression fut de comparer les valeurs de la cission critique réduite, à diverses températures, pour un certain nombre de systèmes de glissement, dans le cas des deux types de monocristaux préparés par changement de phase et par écrouissage critique. On constata alors que pour un système de glissement donné et pour une même température, les valeurs de la cission critique réduite étaient sensiblement identiques dans les deux cas. Ce résultat est un peu inattendu, bien que dans les publications antérieures aucun auteur n'ait étudié simultanément les deux types de monocristaux. De ce fait, les différences notées proviennent probablement de définitions différentes de la mesure de la limite élastique.

La figure 2 montre les variations de la cission critique réduite en fonction de la température pour quatre systèmes de glissement de l'uranium α. Bien que l'on puisse rapprocher ce diagramme de ceux obtenus pour les

métaux hexagonaux compacts (Be, Mg), dans le cas de l'uranium α le nombre de systèmes actifs est plus grand et la variation de la cission critique réduite plus complexe. Il est cependant remarquable de constater le bon accord entre ces résultats et ceux prévus à propos de l'influence de la température sur le glissement de l'uranium α en se basant sur la théorie de l'élasticité anisotrope [(6), (7)].

Deux difficultés demeurent pour comparer les résultats théoriques et expérimentaux à propos des directions de glissement associées aux plans (110) et (021). Pour le plan (110), la théorie [(6), (8)] prévoit sans ambiguïté la direction $[1\bar{1}0]$, ce qui a été confirmé par des mesures de rota-

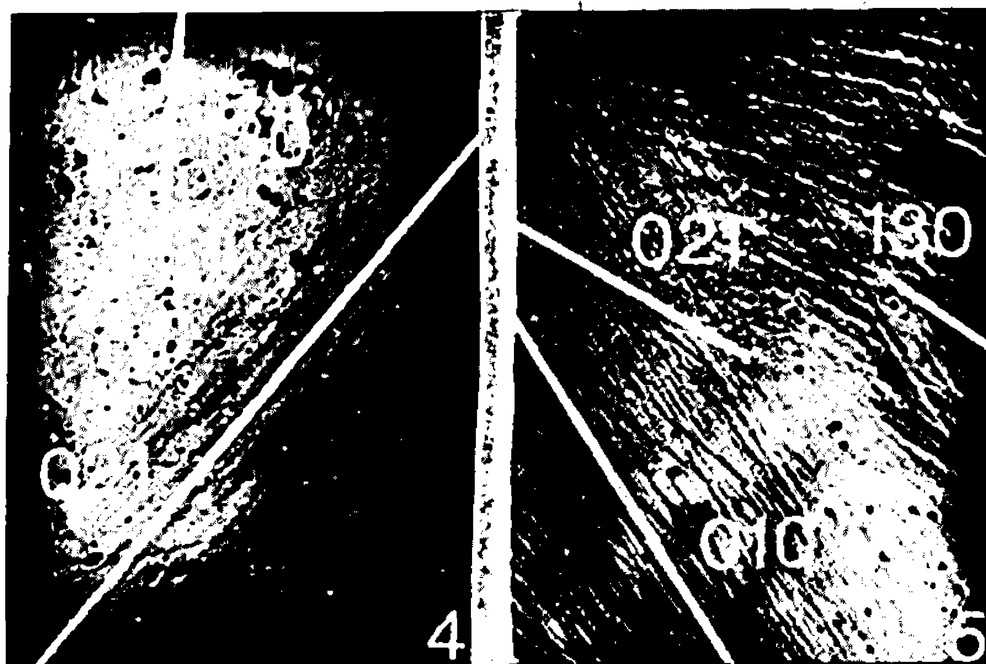


Fig. 3. — Les deux monocristaux 4 et 5 après 1,5 et 1 % de déformation à 544°C respectivement.

Angles entre les directions de glissement et le plan de la figure : Cristal 4, [100] 48°; $[1\bar{1}2]$ 20°. Cristal 5, [100] 57°; $[\bar{1}\bar{1}2]$ 10°.

tion du réseau à 500°C (1). Malgré le grand nombre d'orientations favorables étudiées dans cette étude, le système (110) [001] n'a jamais été observé, bien qu'il ait été signalé par d'autres auteurs [(9), (10)].

Pour le plan (021), la théorie prévoit que le glissement (021) [100] devrait être plus facile que (021) $[1\bar{1}2]$, bien que la seule étude antérieure (11) à 600°C, concernait le système (021) $[1\bar{1}2]$. Nous avons observé les deux systèmes respectifs : (021) $[1\bar{1}2]$ et (021) [100]. La cission critique pour celui-ci était nettement inférieure à celle du premier à 544 et 608°C (*fig.*2). La figure 3 concerne deux échantillons d'orientations fixées par la figure 1 B, déformés à 544°C. L'échantillon 4 présente des lignes de glissement relativement droites correspondant au plan (021). Bien que la direction de glissement n'ait pu être vérifiée par l'astérisme des taches de Laue, en raison de pliages apparaissant pour des déformations très faibles qui masquent la rotation du réseau, la méthode de la « ligne évanescente » et l'orientation du cristal ont permis d'identifier la direction $[1\bar{1}2]$. L'échantillon 5 s'est

déformé par glissement primaire sur (021) à 608 et 544°C, glissement légèrement masqué par le glissement (010) en fin de déformation. L'orientation et l'ondulation des lignes de glissement ont suggéré un glissement suivant [100] avec des glissements déviés sur d'autres plans de la zone (100). Les valeurs des cissions réduites sont données dans la figure 2. Le glissement sur le plan (021) est plus aisé dans la direction [100] que dans la direction [112]. Le fait que le système (021) $[1\bar{1}2]$ ait été observé plus souvent que l'autre s'explique par des considérations du facteur de Schmid. Les orientations qui favorisent (021) $[1\bar{1}2]$ conduisent en effet à des facteurs de Schmid voisins de zéro pour les systèmes faisant intervenir les directions [100] et [110] (*fig.* 1 B).

En conclusion, l'étude des modes de glissement de l'uranium α a été étendue, grâce aux essais de compression, à des températures plus basses et à un domaine d'orientation plus large. L'accord entre les résultats obtenus et les prévisions théoriques basées sur la théorie de l'élasticité en milieu anisotrope est très encourageant. En particulier, ceci nous a permis de lever une incertitude qui pesait sur les systèmes de glissement suivant le plan (021).

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) J. S. Daniel, F. Jean-Louis et P. Lacombe, *J. Nucl. Mat.*, 26, 1968, p. 319.
(2) F. Jean-Louis, J. S. Daniel et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1818.
(3) A. Lemogne et P. Lacombe, *J. Nucl. Mat.*, 16, 1965, p. 129.
(4) F. Jean-Louis, G. Cizeron et J. Perrier, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 62, 1965, p. 495.
(5) J. Mercier, D. Calais et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 110.
(6) I. Saxl et J. Otruba, *J. Nucl. Mat.*, 26, 1968, p. 325.
(7) M. H. Yoo, *J. Nucl. Mat.*, 26, 1968, p. 307.
(8) I. Saxl, J. Kocik et J. Otruba, *J. Nucl. Mat.*, 25, 1968, p. 172.
(9) R. O. Teeg et R. E. Oglivie, *J. Nucl. Mat.*, 3, 1961, p. 81.
(10) L. T. Lloyd, P. Lacombe, D. Calais et Mme N. Simenel, *J. Nucl. Mat.*, 3, 1961, p. 241.
(11) H. H. Chiswik et coll., *Proc. 2nd U. N. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, 6, 1958, p. 394.

(*Laboratoire de Métallurgie*
de la Faculté des Sciences d'Orsay, Bâtiment 410, 91-*Orsay*, *Essonne*
et *Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris*,
Laboratoire associé au CNRS, n° 78,
60, *boulevard Saint-Michel*, 75-*Paris*, 6e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude structurale de l'adsorption du soufre sur la face* (100) *du nickel.* Note (*) de M. **Marcel Perdereau**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par la diffraction des électrons de faible énergie de l'adsorption du soufre sur la face (100) du nickel a permis de mettre en évidence deux structures : P 2×2 et C 2×2. Le remplissage des mailles élémentaires a été vérifié par l'emploi de soufre marqué.

Dans cette étude nous avons utilisé principalement la diffraction des électrons de faible énergie. L'appareil, grâce à un système de post-accélération permettait l'observation directe du diagramme. Les réactions étaient effectuées dans le diffractographe. Une fuite réglable permettait l'introduction, jusqu'à des pressions de 10^{-6} torr, de sulfure d'hydrogène marqué en soufre 35. Éventuellement, un sas isolant l'échantillon de la chambre du diffracteur permettait d'effectuer des traitements à des pressions plus élevées.

La radioactivité de la surface des échantillons était mesurée à l'extérieur de l'appareil dans un dispositif de comptage à géométrie constante et définie. Un étalonnage préalable permettait de relier la radioactivité au poids de soufre fixé par centimètre carré.

Nous avons préparé les monocristaux de nickel par fusion de poudre de haute pureté 99,999 % sous mélange argon-hydrogène purifié. Les faces d'orientation voulue étaient obtenues par tronçonnage. La couche écrouie était éliminée par polissage électrolytique prolongé. L'orientation, vérifiée avant montage dans le diffracteur, s'écartait du plan simple de moins de 2°. Après dégazage de l'échantillon sous ultra-vide, quelques traitements alternés de bombardements par des ions argon accélérés sous quelques centaines de volts et de chauffage sous vide à 700°C, permettaient d'obtenir la figure de diffraction correspondant à la face du métal. Un maximum dans le contraste de ce diagramme servait de critère de propreté de surface.

Le sulfure d'hydrogène réagit à la température ordinaire. Sous pression de 1.10^{-8} torr, l'évolution du diagramme peut être décrite comme suit. Dans les toutes premières secondes, il apparaît des traînées parallèles aux direction [10] et [10] passant par les positions (1/2, 0) et (0, 1/2). Après 5 mn d'exposition, ces traînées donnent naissance aux taches supplémentaires (1/2, 0) (1/2, 1/2) (0, 1/2), caractéristiques de la structure P 2×2. Si le traitement est poursuivi dans les mêmes conditions, les taches (1/2, 0) et (0, 1/2) s'atténuent, puis disparaissent totalement après une centaine de minutes et il ne reste plus que les taches caractéristiques de la structure C 2×2. Nous avons constaté, par une mesure de la radioactivité de la surface, que le poids de soufre fixé est inférieur de 20 % environ de

sa valeur à saturation. Cette valeur à saturation a été déterminée par ailleurs, dans des conditions bien définies au point de vue thermodynamique; au cours d'expériences réalisées à haute température (500-900°C) dans des mélanges H_2S/H_2, le potentiel chimique du soufre étant connu et stabilisé à une valeur inférieure à celle nécessaire à la formation de Ni_3S_2. Cette technique expérimentale, déjà utilisée dans ce laboratoire pour l'étude d'autres systèmes soufre/métal ([1]) a montré l'existence d'une valeur limite pour la quantité de soufre adsorbé par unité de surface. Pour atteindre cette valeur limite dans le diffracteur, il est nécessaire de soumettre l'échantillon à une pression de sulfure d'hydrogène de quelques dizaines de microns à 150°C pendant plusieurs minutes. Le diagramme demeure alors identique à celui observé précédemment et l'on peut conclure que la structure C 2×2 *correspond à la saturation en soufre de la face* (100) *du nickel.* La valeur théorique du recouvrement en soufre correspondant à cette structure est de $42,8.10^{-9}$ g/cm². Ce qui est en excellent accord avec la valeur expérimentale de 43 ± 1.10^{-9} g/cm² déterminée au cours d'expériences de chimisorption réversible.

La structure C 2×2 est très stable. Aucune modification du diagramme n'est observable après un chauffage sous ultra-vide, ce qui confirme la grande stabilité de la couche d'adsorption que la technique expérimentale d'équilibre réversible permet également de préciser.

Les structures P 2×2 et C 2×2 peuvent être conçues de deux façons. Elles peuvent être constituées, soit uniquement d'atomes de soufre fixés à la surface du métal, soit d'un arrangement mixte d'atomes de soufre et de nickel posé en épitaxie sur le métal. Nous pensons conformément aux résultats précédemment obtenus dans ce laboratoire ([2]) qu'il s'agit de composés mixtes.

Dans le cas du système nickel (100)-oxygène, Mac Rae ([3]) a conclu à l'existence d'une couche mixte de nickel et d'oxygène à partir des variations d'intensité des taches en fonction de la longueur d'onde.

Étant donné l'état actuel de la théorie de la diffraction des électrons de faible énergie nous préférons utiliser des arguments d'un autre ordre.

Dans le cas de la structure C 2×2, un fait expérimental semble indiquer l'existence de forces attractives entre les atomes de soufre. Le diagramme correspondant à cette structure possède un très bon contraste pour un recouvrement égal à 80 % de la valeur à saturation et l'on n'observe aucune tache ni aucun flou en position (1/2, 0) et (0, 1/2). Si les atomes de soufre étaient répartis au hasard, uniformément dans les sites, la structure présenterait un grand nombre de lacunes, ce qui entraînerait vraisemblablement une moins bonne définition des taches supplémentaires en coexistence avec un fond continu intense. On peut donc conclure à une structure en « îlots » ([4]), avec, à partir d'un certain recouvrement, coexistence sur la surface de zones où le métal est nu et de zones où apparaît le composé à saturation. Ceci est compatible avec l'existence de forces attractives entre

les atomes soufre grâce à la présence d'atomes de nickel insérés dans le réseau superficiel. Dans ce composé mixte C 2×2 les distances soufre-soufre et soufre-nickel sont respectivement égales à 3,52 Å et 2,49 Å. Ces distances sont comparables aux plus courtes distances soufre-soufre et soufre-nickel rencontrées dans le sulfure Ni_3S_2, soit 3,54 et 2,43 Å.

Dans une Note ultérieure nous présenterons les résultats concernant l'adsorption du soufre sur les autres plans denses du nickel. Les composés bidimensionnels mis en évidence, sur ces autres faces présentent de grandes analogies au point de vue symétrie et distances avec ceux présentés dans cette Note.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) J. Bénard, J. Oudar et F. Cabane Brouty, *Surface Science*, 3, 1965, p. 359.

(2) J. Oudar, *Corrosion*, 15, nº 5, juillet 1967, p. 233; J. L. Domange et J. Oudar, *Surface Science*, 11, nº 1, 1968, p. 124.

(3) A. U. Mac Rae, *Surface Science*, 1, nº 4, 1964, p. 319.

(4) P. J. Estrup et J. Anderson, *Surface Science*, 8, 1967, p. 101.

(Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la polymérisation radiochimique de l'acide acrylique dans le méthanol.* Note (*) de M. **Adolphe Chapiro** et Mme **Françoise Laborie**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation de l'acide acrylique s'effectue en milieu homogène dans les mélanges qui renferment plus de 34 % de méthanol. Si la concentration du monomère augmente il se produit une précipitation du polymère qui perturbe la cinétique de la réaction. Selon que le précipité se présente sous la forme d'un gel ou d'une poudre on observe des caractères cinétiques différents.

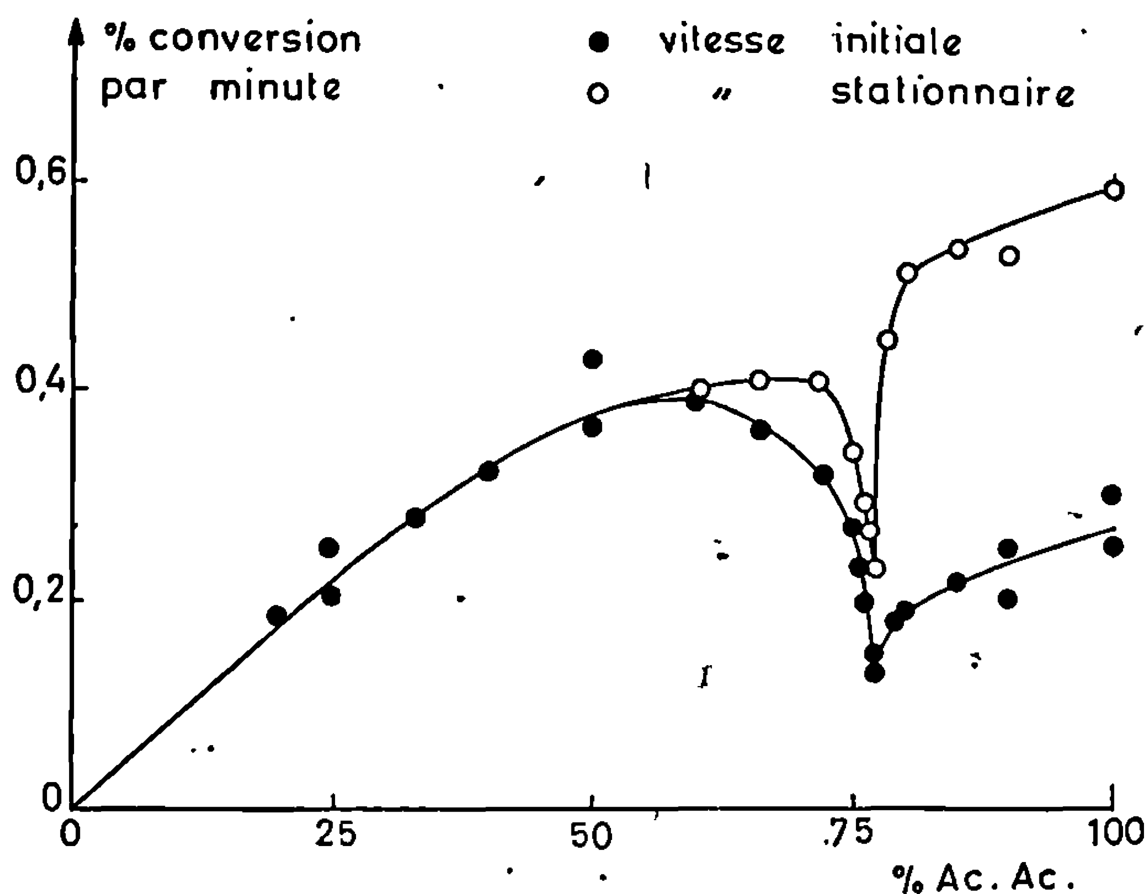
L'acide acrylique appartient au groupe des monomères qui se polymérisent en milieu précipitant, le polymère formé étant insoluble dans son propre monomère. Cette précipitation du polymère s'accompagne des complications cinétiques habituelles à ce type de réaction. Par ailleurs, la polymérisation radicalaire de l'acide acrylique est extrêmement rapide; les chaînes cinétiques sont beaucoup plus longues que dans la plupart des autres monomères usuels. Peu d'études systématiques ont été consacrées à la polymérisation de ce monomère, peut-être en raison de la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles. Une étude cinétique détaillée de la polymérisation radiochimique de l'acide acrylique pur a été abordée dans ce laboratoire [(1), (2)]. Dans le présent travail, nous avons examiné la réaction en solution dans le méthanol qui est un solvant du polymère. Les mélanges acide acrylique + méthanol, scellés après dégazage sous vide, étaient soumis aux rayons γ d'une source au ^{60}Co de 80 curies à 20°. L'intensité utilisée était de 16 rad/mn. La réaction était suivie par dilatométrie. Dans ces conditions les irradiations étaient de très courte durée (15 à 20 mn au maximum). Les taux de conversion mesurés n'excédaient pas 6 à 8 %.

Nous avons observé que les courbes de conversion étaient linéaires pour des solutions renfermant moins de 66 % d'acide acrylique. Pour des solutions plus riches en acide, les courbes présentaient initialement une portion légèrement autoaccélérée jusqu'à 1,5 % de conversion environ; au-delà, les courbes étaient linéaires. La concentration de 66 % d'acide correspond au seuil de précipitation du polymère en solution méthanolique. La figure représente la variation de la vitesse de conversion en fonction de la composition des mélanges. Dans le cas des courbes initialement autoaccélérées, nous avons tracé à la fois les pentes de la tangente à l'origine et celles de la partie linéaire des courbes. On voit qu'une discontinuité apparaît sur les deux courbes ainsi obtenues pour les solutions contenant 76 % d'acide environ.

Le changement de cinétique correspondant semble être lié à la modification physique de la phase précipitée qui peut influer profondément sur la vitesse de la réaction de terminaison. En effet, entre le seuil de précipitation (66 %) et 76 % de monomère, le polymère se sépare de la solution

sous forme de gel transparent. Au contraire, pour les solutions plus riches en acide acrylique, le polymère précipite sous forme de poudre. Un phénomène analogue a déjà été rencontré lors d'une étude de la polymérisation du styrène en solution dans différents alcools ([3]).

L'apparition d'une poudre indique que les particules de polymère qui précipitent n'ont pas tendance à s'agglomérer. Si l'on considère alors le comportement d'une chaîne croissante individuelle, il apparaît que lors de sa précipitation, la chaîne se recroqueville sur elle-même et la pelote



dense ainsi formée a une probabilité très faible de rencontrer une autre chaîne croissante avant de se décanter et d'être « noyée » (ou « enterrée ») dans la masse du polymère précipité. Cette image rend bien compte de la plupart des effets cinétiques observés pour ce type de réaction [*voir* par exemple la référence ([4])]. Dans le domaine de concentration où le polymère précipite sous forme de gel transparent (66 à 76 % de monomère) la cinétique est également perturbée. Les courbes de conversion initialement autoaccélérées suggèrent que l'état quasi stationnaire ne s'établit que lentement.

La brusque diminution de vitesse observée pour une teneur en monomère de 76 % est difficile à expliquer pour le moment. Des expériences pour préciser ce phénomène sont en cours.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

([1]) T. SOMMERLATTE, *Thèse*, Paris, 1968.
([2]) A. CHAPIRO et T. SOMMERLATTE, *Europ. Polym. J.* (à paraître).
([3]) A. CHAPIRO, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 747.
([4]) C. H. BAMFORD, W. G. BARB, A. D. JENKINS et P. F. ONYON, *The kinetics of vinyl polymerization by radical mechanisms*, Butterworth, Londres, 1958.

(*Laboratoire de Chimie des Radiations du C. N. R. S.,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

PHYSICOCHIMIE. — *Sur l'extension des macromolécules en chaînes par un champ de vitesses.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. René Lucas.

Expression de l'extension des macromolécules en chaînes par un champ de vitesses dans la théorie du modèle à sous-chaînes gaussiennes avec viscosité interne. L'effet de la viscosité interne conduit à une réduction considérable de l'extension.

Dans une Note précédente [1], le calcul des propriétés hydrodynamiques des solutions de macromolécules en chaînes, fondé sur le modèle à sous-chaînes gaussiennes, a été modifié de manière à tenir compte de la variation avec G du rapport de la vitesse de rotation Ω de la molécule au gradient de vitesse G de l'écoulement. On avait également indiqué l'expression modifiée de la viscosité intrinsèque et discuté le caractère non newtonien de la viscosité.

Le calcul sera explicité dans un exposé détaillé, en même temps que celui de l'extension de la chaîne par le champ de vitesses.

Des résultats expérimentaux récents de Cottrell [2], obtenus à l'aide d'une technique nouvelle, nous conduisent toutefois à publier dès à présent les résultats concernant l'extension de la chaîne.

Cette technique, qui consiste à étudier la lumière diffusée par la solution soumise à un champ de vitesses à gradient constant, montre en effet que l'extension de la chaîne par l'écoulement est considérablement plus petite (d'un facteur de l'ordre de 10^2 dans l'exemple de Cottrell) que celui prévu par diverses théories.

C'est justement la conclusion à laquelle conduisent nos calculs. La différence vient essentiellement de ce qu'il est tenu compte des barrières de potentiel intramoléculaires limitant la libre rotation des chaînons sur leur cône de valence. Ces barrières, qui sont introduites d'une manière phénoménologique à l'aide d'une viscosité interne, ont pour effet de freiner les déformations de la chaîne.

Une diminution de l'extension de la chaîne en résulte, laquelle apparaît dans la version première des calculs ($\Omega = -G/2$), aussi bien que dans la version nouvelle considérée ici, qui tient compte des variations de Ω/G avec G.

Les hypothèses et approximations sont les mêmes que celles de la Note antérieure [1]. Seul le cas où l'effet de déformation prédomine sur celui d'orientation est donc envisagé, et l'on suppose également que la solution de macromolécules est très diluée.

Dans ces conditions, on a l'expresssion suivante de l'extension $\langle L^2 \rangle . \langle L_0^2 \rangle^{-1} - 1$, où $\langle L^2 \rangle$ est l'écart quadratique moyen entre les

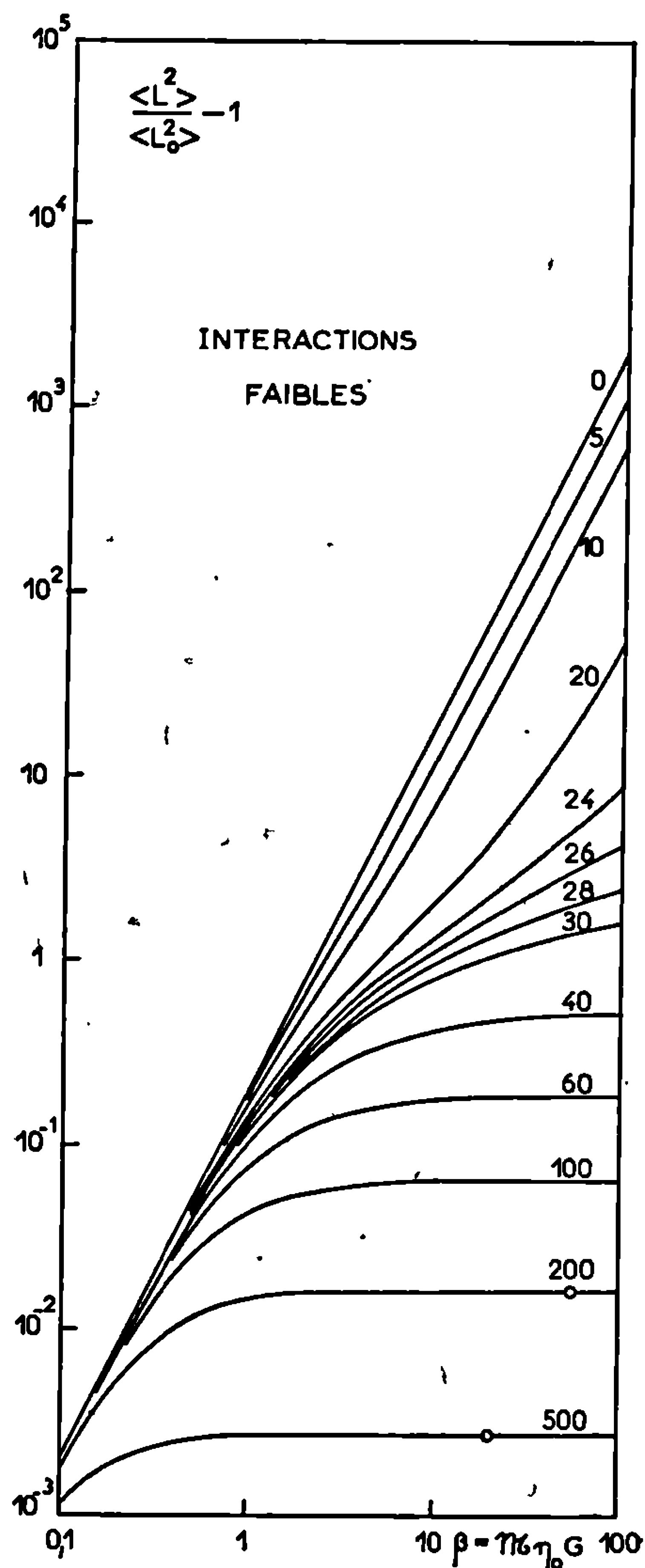


Fig. 1.

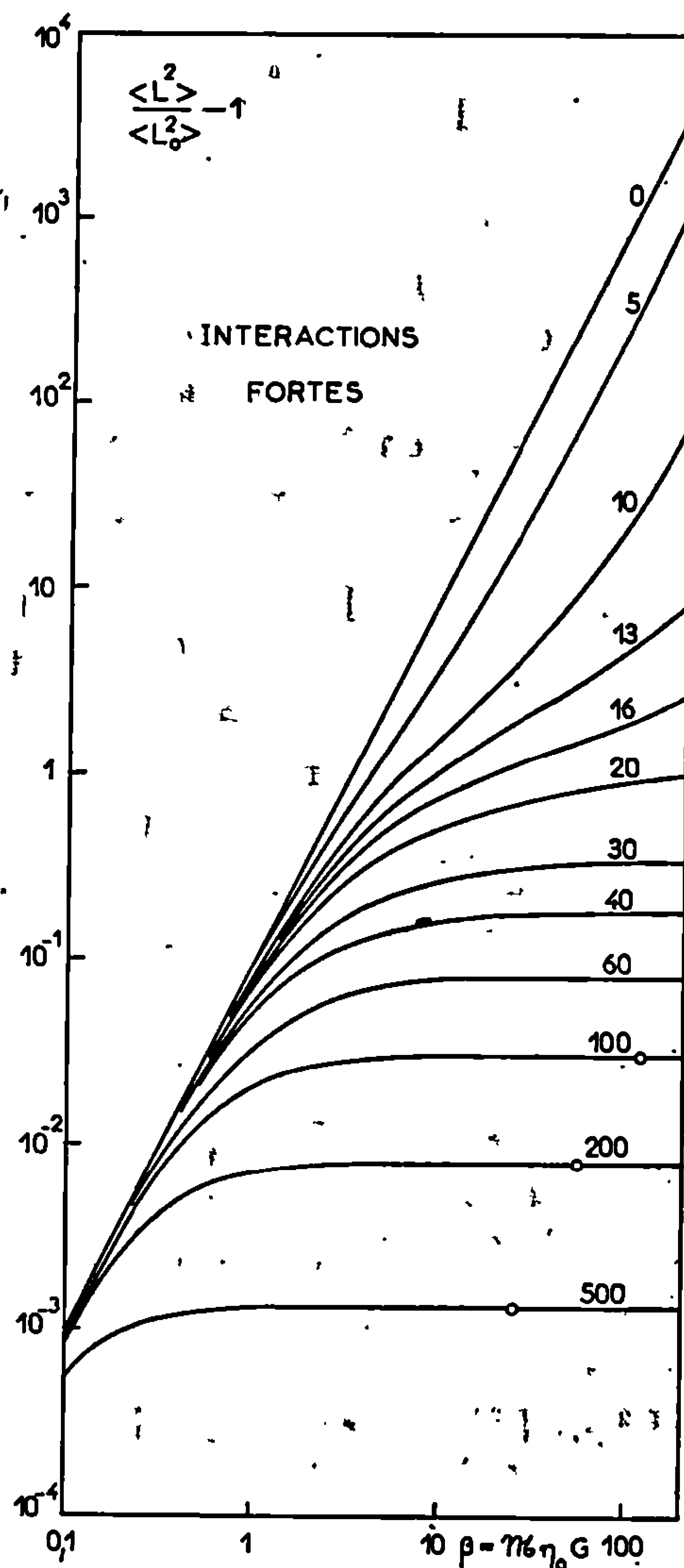


Fig. 2.

extrémités de la chaîne dans le champ de vitesses, et $\langle L_0^2 \rangle$ la valeur de cet écart dans le liquide au repos :

$$\frac{\langle L^2 \rangle}{\langle L_0^2 \rangle} - 1 = \frac{16\beta^2}{3\pi^2} \sum_{p \text{ impair}} \frac{p^{-2}\Lambda_p^{-1}}{\Lambda_p - 4\varepsilon n \alpha_p \beta^2 (1 - \varepsilon n \alpha_p \Lambda_p)}, \quad (4)$$

où l'expression de $\varepsilon = -\langle \Omega \rangle G^{-1}$ a été donnée précédemment ([1]), avec

$$\Lambda_p = \lambda_p \sum_{p=1}^{N} \lambda_p^{-1},$$

les λ_p étant des valeurs propres connues; N est le nombre de sous-chaînes; $\alpha_p = (6\pi^2 p)^{-1}$; $\beta = GM[\eta]_0 \eta_0/(RT)$, où M est la masse moléculaire,

$[\eta]_0$ la viscosité intrinsèque à gradient nul et R la constante des gaz; $n = N_A \mathcal{F} \langle L_0^2 \rangle / (M[\eta]_0 \eta_0)$ où N_A est la nombre d'Avogadro et $\mathcal{F}$ le coefficient de viscosité interne.

Les figures 1 et 2 montrent les variations de $\langle L^2 \rangle . \langle L_0^2 \rangle^{-1} - 1$ avec le gradient réduit β dans les deux cas (correspondant à des valeurs différentes des Λ_p) où les interactions hydrodynamiques sont respectivement faibles et fortes.

On retrouve l'existence d'une discontinuité dans le comportement des molécules en chaînes selon la valeur du paramètre de viscosité interne n. La discontinuité se présente pour une valeur limite n_l voisine de 26 ou de 15 selon que les interactions hydrodynamiques sont faibles ou fortes. Lorsque $n < n_l$, l'écart quadratique moyen $\langle L^2 \rangle$ augmente indéfiniment avec β, tandis que pour $n > n_l$ il tend vers une valeur limite finie lorsque $\beta \to \infty$. Rappelons que, bien entendu, $\langle L^2 \rangle$ ne peut pas augmenter au-delà de toute limite, et qu'il suffit de prendre en considération la non-linéarité des tensions dans les sous-chaînes [3] pour voir disparaître l'apparence d'une extension à l'infinie.

Il n'est pas possible d'effectuer une comparaison directe de nos résultats avec les expériences de Cottrell, parce que cet auteur a étudié le polyisobutylène, pour lequel le coefficient de viscosité interne n'est pas connu.

Considérons par contre le polystyrène de masse moléculaire $M = 10^7$ dont la viscosité non newtonienne a été étudiée dans de nombreux solvants [4]. Dans les solvants pour lesquels l'effet non newtonien est le plus grand, que nous pouvons prendre comme exemple, le paramètre de viscosité interne n est voisin de 40. Il résulte alors de la figure 2 (interactions fortes) que pour un gradient réduit β de l'ordre de 10 l'extension $\langle L^2 \rangle . \langle L_0^2 \rangle^{-1} - 1$ est environ 75 fois plus petite que si la viscosité interne était négligeable.

Il semble donc que la théorie du modèle à sous-chaînes gaussiennes avec viscosité interne soit susceptible d'expliquer les observations de Cottrell.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) R. Cerf, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 791.
(2) F. R. Cottrell, *Thèse*, M. I. T., 1968.
(3) C. Reinhold et A. Peterlin, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 4333.
(4) C. Wolff et R. Cerf, *Comptes rendus* 265, série C, 1967, p. 860.

*(Laboratoire d'Acoustique moléculaire
de la Faculté des Sciences de Strasbourg,
Équipe de Recherche associée
du C. N. R. S.,
3, rue de l'Université, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Nitration, amination et diazotation du polyindène.* Note (*) de MM. **Ernest Maréchal** et **Jean-Paul Ruault**, présentée par M. Georges Champetier.

En vue d'effectuer des greffages sur le polyindène nous avons entrepris d'en préparer divers dérivés. Nous donnons dans ce travail la préparation des dérivés nitrés, aminés et diazotés. Nous décrirons ultérieurement la préparation et les propriétés des polyindènes greffés.

1. Nitration du polyindène. — Le polyindène de départ a pour viscosité intrinsèque (exprimée en 100 ml/g) $[\eta] = 0{,}7$. La nitration dans le mélange sulfonitrique ayant amené de très fortes dégradations du polymère nous avons travaillé essentiellement avec le mélange acéto-nitrique. Il faut cependant signaler que le mélange sulfonitrique donne des taux de nitration plus élevés. La technique de nitration est la suivante : on prépare, d'une part, une solution A de polyindène (5 g) dans le chlorure de méthylène (200 ml) et un mélange équipondéral B d'acide nitrique monohydraté ($d = 1{,}52$) et d'anhydride acétique. On introduit goutte à goutte la solution A dans une quantité variable de B maintenue à 0°C. L'ensemble est ensuite agité énergiquement durant 30 mn (au bout de ce délai le taux de nitration reste constant). Après addition d'eau, on obtient d'une façon générale, deux types de polymères : l'un soluble dans le chlorure de méthylène, l'autre insoluble.

Chaque opération est caractérisée par le taux de nitration α qui est le nombre de groupements nitro par noyau benzénique.

Les résultats ont été reportés sur la courbe qui donne α en fonction de la fraction molaire x d'acide nitrique contenue dans le mélange réactionnel (A + B). Quelques viscosités intrinsèques ont pu être déterminées pour les polymères solubles : $[\eta]$ est égale à 0,34 pour $\alpha = 1$ et 0,25 pour $\alpha = 0{,}1$. Pour les polymères insolubles dans le chlorure de méthylène aucun solvant n'a été trouvé. Les polyindènes nitrés se décomposent et s'enflamment spontanément au-dessus de 250°C et leur combustion est instantanée.

Nous avons tenté de réaliser une décomposition thermique des polyindènes nitrés afin de déterminer la position des groupes nitro. Ceci a été impossible, le polymère explosant violemment par élévation de température. Il est cependant intéressant de signaler que l'indaue nitré dans les mêmes conditions donne un mélange de mononitroindanes (4 et 5) et de dinitroindanes (principalement 4, 6). Ces produits ont été décrits dans la littérature [(1) à (5)].

2. Réduction du polyindène nitré. — Le seul système réducteur qui se soit révélé satisfaisant est le couple : chlorure stanneux-acide chlorhydrique.

On met en suspension dans 60 ml d'acide chlorhydrique technique 2 g de polyindène nitré ($[\eta] = 0{,}34$) et l'on ajoute quelques gouttes d'acétone qui facilitent la dispersion. On dissout alors dans cette suspension 24 g de chlorure stanneux bihydraté. L'ensemble est porté au bain-marie à 60°C pendant 45 mn et maintenu sous agitation. Après refroidissement, on ajoute

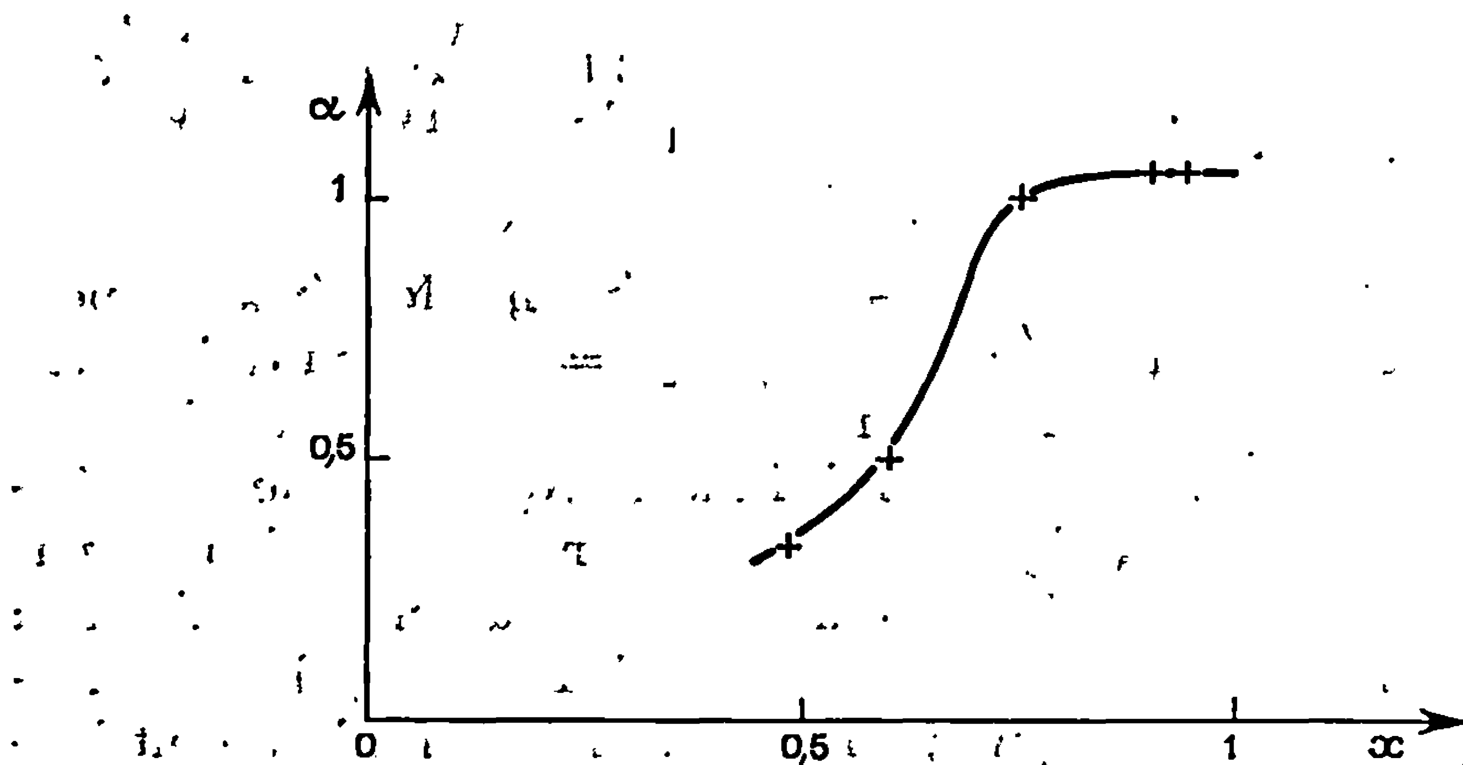


Fig. 1. — Taux de nitration α en fonction de la fraction molaire x d'acide nitrique contenue dans le mélange réactionnel.

300 ml d'éthanol qui précipite le polyindène aminochlorhydrate. Le polymère est filtré puis lavé successivement à l'éthanol, à l'acétone et à l'éther de pétrole. Il est ensuite séché 24 h dans un dessiccateur renfermant des pastilles de soude.

Le taux d'amination β est défini comme étant le nombre de groupes amino par noyau indène. Il a été déterminé par décomposition des chlorhydrates et dosage de l'acide chlorhydrique ainsi libéré.

Les courbes i et j de la figure 2 donnent respectivement β en fonction de la masse de chlorure stanneux utilisée par gramme de polymère et en fonction du temps.

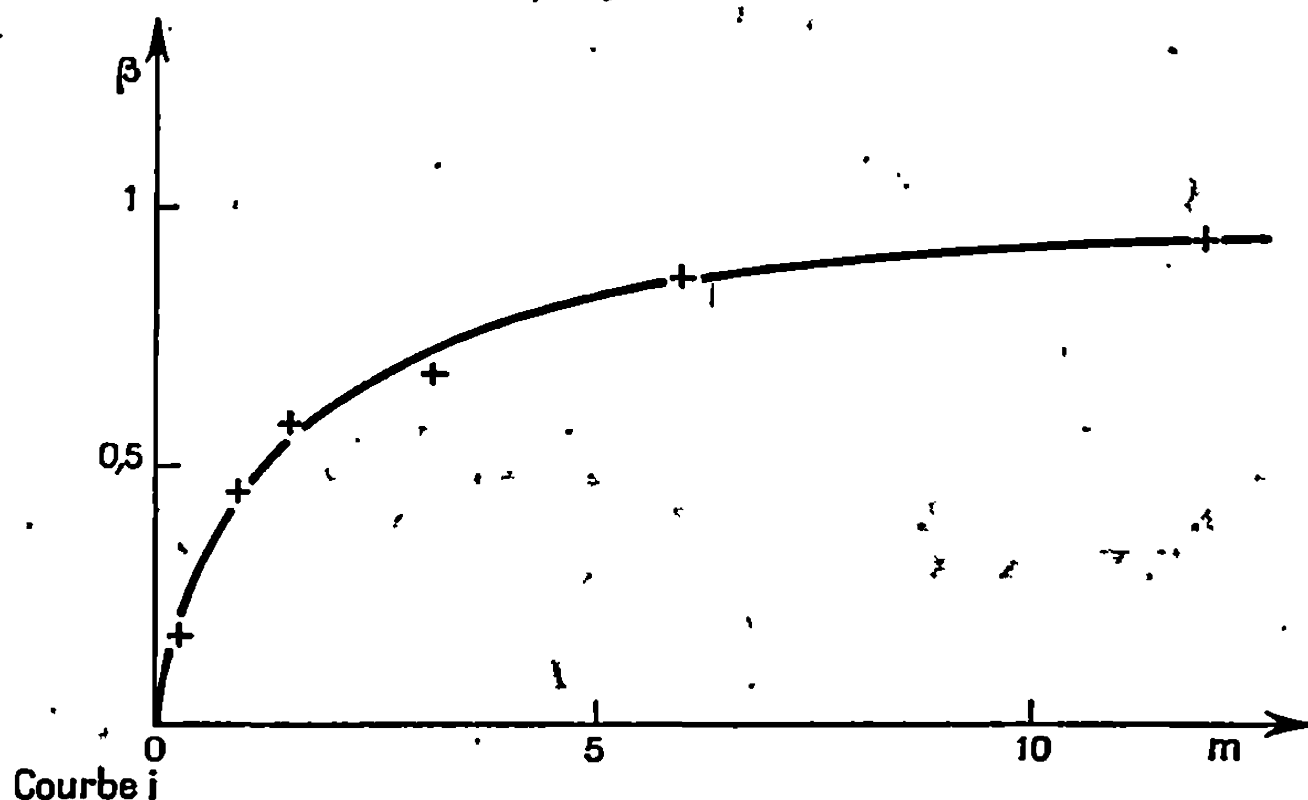
Les chlorhydrates d'aminopolyindènes ne fondent pas mais se décomposent à partir de 310°C. Ils sont solubles totalement ou partiellement dans un certain nombre de solvants miscibles à l'eau : diméthylsulfoxyde, acétone, etc.

3. Diazotation des chlorhydrates d'aminopolyindènes. — Les polyindènes aminochlorhydratés ont été très aisément diazotés par deux

techniques différentes choisies en fonction de l'utilisation ultérieure du produit :

1° En phase homogène : on opère en solution dans l'eau additionnée de quelques gouttes d'acétone par la méthode classique au nitrite de sodium.

2° En phase hétérogène : on met le polyindène aminochlorhydrate en suspension dans de l'acide chlorhydrique et l'on ajoute à l'ensemble,



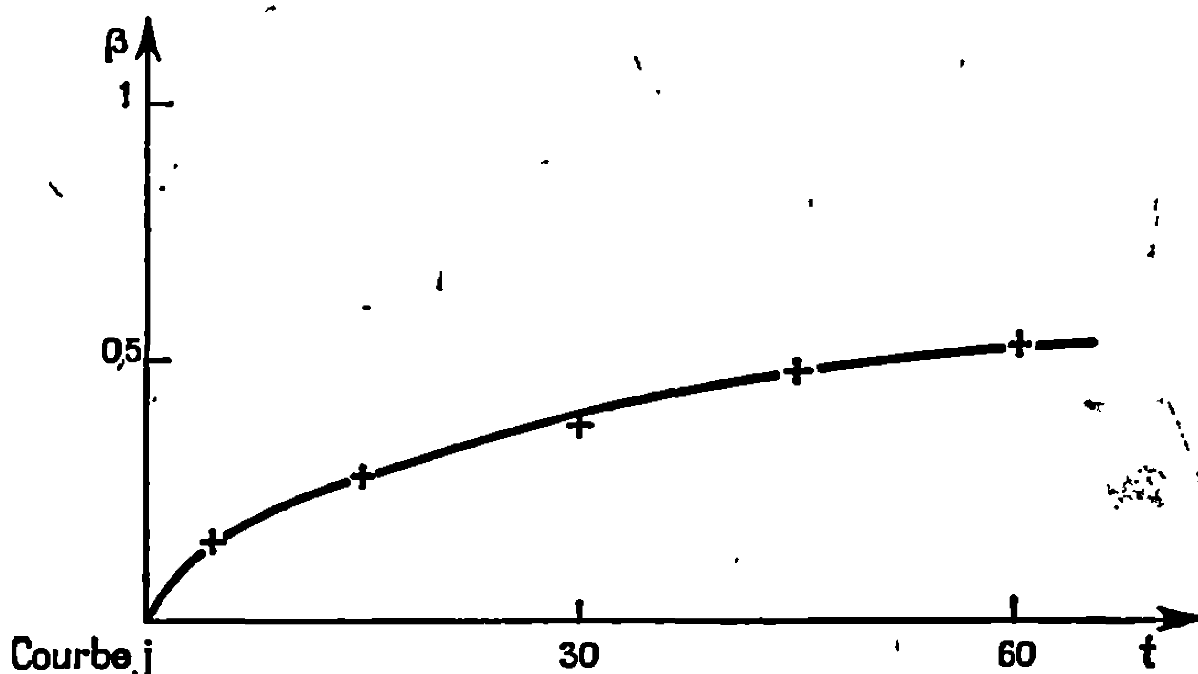


Fig. 2.

Courbe *i* : Taux d'animation β en fonction de la masse de chlorure stanneux utilisée par gramme de polymère.

» *j* : Taux d'amination β en fonction du temps.

refroidi, le nitrite de sodium solide. La suspension est agitée 2 ou 3 mn, filtrée et le précipité lavé à l'acétone. Il est ensuite coagulé et broyé sous éther de pétrole.

Les polyindènes diazotés ont été dosés, soit directement par une solution titrée d'hydroxy-2 disulfo-3.6 naphtalène, soit indirectement en ajoutant un excès du réactif précédent et en dosant cet excès par une solution fraîche et titrée de chlorure de paranitrobenzène diazonium, le point d'équivalence étant alors détecté à l'aide d'un autre copulant : l'amino-1

disulfo-3.6 hydroxy-8 naphtalène qui donne une coloration violet bleu.

A partir de ce polyindène diazoté, on a pu préparer par copulation divers polyindènes colorés par structure ;

— Rouge carmin avec l'hydroxy-2 disulfo-3.6 naphtalène;

— Jaune avec l'acétylacétanilide;

— Mauve avec l'amino-1 disulfo-3.6 hydroxy-8 naphtalène.

Les études de greffage seront exposées dans un autre travail. Cependant, des résultats positifs ont été obtenus avec l'acétate de vinyle où les greffages, faits en présence d'un sel ferreux, ont amené des augmentations de poids très importantes.

(*) Séance du 30 septembre 1968.

(1) Von Braun, Arkuszewski et Kohler, *Chem. Ber.*, 51, 1918, p. 291.
(2) W. Borsche et M. Pommer, *Chem. Ber.*, 54 B, 1921, p. 102.
(3) W. Borsche et A. Bodenstein, *Chem. Ber.*, 59 B, 1926, p. 1909.
(4) R. Kuhn, H. Vetter et P. Desnuelle, *Chem. Ber.*, 70 B, 1937, p. 1314.
(5) R. Kuhn et W. Van Klavaren, *Chem. Ber.*, 71 B, 1938, p. 779.

(*I.N.S. de Chimie industrielle de Rouen,*
76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime).

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Complexes pyrazinés du rhodium (III).* Note (*) de Mlle FERNANDE LARÈZE, présentée par M. Charles Dufraisse.

A partir des hexachlororhodates, préparation de $RhPyr_3Cl_3$ et de $RhPyr(NH_3)_5Cl_3 . 2 H_2O$; les complexes dipyrazinés n'ont pas été obtenus à l'état pur.

De nombreux complexes pyridinés de l'iridium (III) sont connus depuis longtemps ([1a]), ainsi que quelques analogues pyrazinés ([2]). Divers dérivés pyridinés du rhodium (III) sont également connus ([1b]). On a réussi à obtenir quelques dérivés de la pyrazine.

1. DÉRIVÉ TRIPYRAZINÉ : TRICHLOROTRIPYRAZINE RHODIUM (III), $RhPyr_3Cl_3$. — Ce complexe se prépare à partir de $Na_3RhCl_6 . 12 H_2O$. A ce sel, dissous dans 10 parties d'eau environ, on ajoute 1 partie de pyrazine, et chauffe à l'autoclave à 130° pendant 30 mn. Après refroidissement et décantation, le précipité est mis en suspension dans l'eau; par agitation circulaire modérée, un produit amorphe, qui imprègne les gros cristaux de $RhPyr_3Cl_3$, reste en suspension et peut être décanté; on répète l'opération jusqu'à son élimination complète. Le composé tripyraziné ainsi séparé est pur; Rdt 95 %.

Gros cristaux jaune orangé aux contours irréguliers.

$RhPyr_3Cl_3$: calculé %, Rh 22,89; Cl 23,66; N 18,69; C 32,06; H 2,69; trouvé %, Rh 23,01; Cl 23,67; N 18,73; C 32,09; H 2,91.

Peu soluble, même à chaud, dans les solvants usuels, notamment l'eau, la propanone, le chloroforme et la pyridine. On le retrouve partiellement altéré par évaporation de sa solution diluée dans la propanone, ou bien après un chauffage de plusieurs heures à 130° avec de l'eau. Pour ces raisons, la technique ci-dessus est la seule qui permette d'obtenir le complexe à l'état pur.

2. DÉRIVÉS DIPYRAZINÉS. — La préparation de ces corps s'est avérée très délicate, et il n'a pas été possible de les obtenir à l'état pur. Par suite de leur grande solubilité et de leur instabilité en solution, on n'isole que des produits partiellement altérés, dont il est très difficile d'éliminer complètement les chlorures alcalins.

Dans de nombreux essais, on a utilisé comme matières premières : $K_3RhCl_6 . H_2O$, $(NH_4)_3RhCl_6 . H_2O$ et $Na_3RhCl_6 . 12 H_2O$. Ces sels, dissous dans 10 parties d'eau et additionnés de 0,5 partie de pyrazine, ont été chauffés à l'ébullition pendant quelques minutes; un peu d'insoluble a été éliminé par centrifugation. Le liquide décanté a été concentré sous vide à l'obscurité; dans une expérience, la précipitation du sel de césium a été réalisée par addition de CsCl.

Les corps obtenus, jaune foncé, sont solubles dans l'eau; on n'a pas réussi à les purifier. Dans tous les cas, les résultats des analyses ne correspondent qu'approximativement aux chiffres théoriques; cependant, les teneurs en carbone permettent de conclure à la présence de deux molécules de pyrazine par atome de rhodium.

3. Dérivé monopyraziné : trichlorure de pentammine pyrazine rhodium (III). — Ce complexe a été préparé à partir d'un sel d'ammonium dipyraziné impur. Par action de l'ammoniaque, celui-ci subit une rétrogradation, le transformant en dérivé monopyraziné.

Le complexe dipyraziné d'ammonium est agité à température ordinaire avec un grand excès d'ammoniaque concentrée; on laisse en contact pendant environ 15 h, puis élimine par centrifugation un insoluble (10 %). Après évaporation de l'ammoniac à l'air, puis concentration sous vide à petit volume, le dépôt formé, lavé avec un peu d'eau, est recristallisé dans très peu d'eau bouillante; Rdt 42 %.

Si le traitement à l'ammoniaque est fait à chaud (quelques minutes à l'ébullition), on n'obtient qu'un produit résineux rougeâtre, soluble, que l'on n'a pas réussi à purifier.

La même technique, appliquée au sel potassique (provenant de K_3RhCl_6), ne donne qu'un rendement de 5 % en complexe monopyraziné, identifié par sa forme cristalline et son spectre infrarouge.

Cristaux jaune rosé, présentant des grands rectangles très allongés caractéristiques.

$RhPyr(NH_3)_5Cl_3.2\,H_2O$: calculé %, Rh 25,06; Cl 25,91; N 23,88; C 11,70; H 5,65; trouvé %, Rh 25,10; Cl 25,88; N 23,86; C 11,93; H 5,62.

Soluble dans l'eau, surtout à chaud; pratiquement insoluble dans les solvants usuels.

En solution aqueuse, il est stable à la température ordinaire; il s'altère par chauffage, légèrement à 100° (quelques heures) et complètement à 130° (en 2 h); on isole $Rh(NH_3)_5ClCl_2$, identifié par sa forme cristalline et son spectre infrarouge.

Ces dérivés pyrazinés sont nettement plus difficiles à préparer que les corps pyridinés correspondants ([1b]); une observation analogue vient d'être faite pour des dérivés du ruthénium (III) ([3]).

Les spectres infrarouges des complexes di- et tripyrazinés ont fait l'objet d'une étude récente ([4]).

(*) Séance du 21 octobre 1968.

([1]) (a) M. Delépine, in P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Paris, Masson, 19, 1958, p. 559; (b) *Ibid.*, p. 438.

([2]) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3420.

([3]) P. Ford, De F. P. Rudd, R. Gaunder et H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1187.

([4]) Mlle L. Sebagh, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, juin 1968.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude théorique du spectre électronique du fluorobenzène.* Note (*) de M. **Claude Leibovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre d'un travail plus général en cours sur les dérivés substitués du benzène [1], la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [[2], [3]] a été appliquée à l'étude théorique du spectre électronique du fluorobenzène. Pour cette molécule, nous avons admis la géométrie suivante : liaisons C—C de longueur égale à 1,40 Å comme dans le benzène, liaison hétéroatomique de longueur égale à 1,33 Å [4], angles entre atomes contigus fixés à 120°. La très faible conjugaison du substituant avec le cycle aromatique justifie ce modèle. Suivant Paoloni [5], les intégrales biélectroniques monocentriques ont été prises directement proportionnelles aux charges effectives, soit :

$$\gamma_{CC} = (CC/CC) = 11,16 - 0,03 = 11,13 \text{ eV} \quad [[6], [7]],$$
$$\gamma_{FF} = (FF/FF) = 11,13.5,20/3,25 = 17,81 \text{ eV}.$$

La valeur de l'intégrale associée à l'hétéroatome semble, en fait, n'avoir que peu d'importance : en effet, si l'on écrit, suivant Kwiatkowski [8] :

$$-W(F) \doteq I(FH) + (FF/FF),$$

l'élément matriciel associé à l'hétéroatome (numéroté 7) est donné, aux termes de pénétration près, par l'expression

$$F_{77} = -I(FH) - \frac{1}{2}(2 - P_7)\gamma_{FF} - \sum_{p=1}^{p=6}(1 - P_p)\gamma_{p7}.$$

Dans l'état fondamental de la molécule (vide infra), la charge π portée par l'hétéroatome étant égale à 1,957, l'intégrale monocentrique γ_{FF} se trouve multipliée par un facteur égal à 0,022; par suite, l'essentiel de la valeur de l'élément diagonal précédent tient à la valeur retenue pour I(FH) [15,77 eV [9]].

Pour les raisons détaillées dans un Mémoire récent [1], les intégrales bicentriques ont été calculées à l'aide de la formule proposée par Mataga-Nishimoto [10]; de même, l'intégrale de cœur associée aux liaisons carbonées a été prise égale à $-2,39$ eV. L'intégrale β^{c}_{CF}, elle, a été empiriquement fixée à $-2,31$ eV de façon à reproduire très exactement la position expérimentale de la première bande d'absorption du spectre électronique du fluorobenzène.

Enfin, il a été tenu compte de l'interaction de tous les états singulets monoexcités.

Le tableau ci-dessous reproduit les résultats obtenus dans ces conditions (énergies des cinq premières transitions, angle de polarisation par rapport à l'axe de symétrie, forces d'oscillateur et densité électronique sur l'hétéroatome dans les divers états excités) ainsi que les données spectroscopiques correspondantes ([11]).

Théorie.				Expérience ([11]).	
ΔE (eV).	θ (°).	f (C. G. S.).	P_F.	ΔE (eV).	f (C. G. S.).
0,000	Référence		1,957	0,00	Référence
(4,840)	90	0,008	1,934	4,84	0,003
6,094	0	0,028	1,934	6,19	0,150
6,931	0	1,232	1,943	7,00	1,433
6,953	90	1,154	1,944		
8,380	0	0,001	1,913	–	–

Au dédoublement de l'état E^+_{1u} près, on retrouve sensiblement le spectre théorique du benzène. Il est intéressant de noter que l'ajustement empirique du paramètre β^c_{CF} sur l'énergie expérimentale du premier singulet permet de reproduire les états excités suivants à moins de 0,1 eV près.

Dans le cas du fluorobenzène, on constate que le transfert électronique (toujours de l'hétéroatome vers le cycle) au cours des diverses transitions est très peu marqué, plus net toutefois pour les deux premières excitations que pour les composantes du doublet intense suivant; le peu d'importance de ce transfert était, *a priori*, prévisible en raison de l'écart important (4 eV) existant entre les énergies associées aux deux premières orbitales moléculaires doublement occupées. Il semble, en fait, que le transfert intramoléculaire ne commence à apparaître que pour les transitions mettant en jeu les états E_{2g} du benzène, expérimentalement non accessibles.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

([1]) C. Leibovici, *Theor. Chim. Acta*, 11, 1968 (sous presse).
([2]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
([3]) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
([4]) *Interatomic Distances*, Supplément, Chemical Society Edts, Londres, 1965.
([5]) L. Paoloni, *Nuovo Cimento*, 4, 1956, p. 410.
([6]) R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 568.
([7]) J. Hinze et H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 34, 1962, p. 540.
([8]) S. Kwiatkowski, *Acta Phys. Polon.*, 29, 1966, p. 477.
([9]) D. Frost et C. A. Mc Dowell, *Canad. J. Chem.*, 36, 1958, p. 39.
([10]) N. Mataga et K. Nishimoto, *Z. Physik. Chem.*, 13, 1957, p. 140.
([11]) K. Kimura et S. Nagakura, *Mol. Phys.*, 9, 1965, p. 117.

(*Laboratoires de Chimie physique,*
Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine,
Centre de Recherches de Pau,
avenue Micouleau, 64-*Pau, Basses-Pyrénées.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Potentiels d'oxydoréduction d'ions halogénures et trihalogénures dans le nitrométhane et l'acétonitrile.* Note (*) de M. **Jean-Claude Marchon**, présentée par M. Georges Champetier.

Les deux séries de potentiels normaux des couples oxydoréducteurs I^-/I_3^-, I_3^-/I_2, Br^-/Br_3^-, Br_3^-/Br_2 et Cl^-/Cl_2, dans le nitrométhane et l'acétonitrile, sont établies par potentiométrie. Leur comparaison met en évidence la solvatation analogue par les deux solvants des anions étudiés. Les valeurs des constantes de stabilité des complexes I_3^- et Br_3^- sont déduites des mesures potentiométriques. L'ordre de stabilité des trihalogénures est le même que dans l'eau.

Comme l'acétonitrile, le nitrométhane peut être classé dans la catégorie des solvants dipolaires aprotiques ([1]), que leur faible aptitude à former des liaisons hydrogène rend propices à l'étude des propriétés chimiques intrinsèques des anions de solutés ioniques. A l'intérieur de cette classe de solvants, le nitrométhane et l'acétonitrile, par la parenté de leur structure moléculaire et l'analogie de certaines de leurs caractéristiques physiques (tableau I), semblent devoir jouir de propriétés solvatantes tout à fait voisines vis-à-vis des anions.

TABLEAU I.

	Formule.	Constante diélectrique (à 20°C).	Moment dipolaire (D).
Nitrométhane.....	CH_3NO_2	38,6	3,46
Acétonitrile.......	CH_3CN	37,5	3,37

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'oxydation électrochimique des anions chlorure, bromure, iodure, tribromure et triiodure dans ces deux solvants et déterminé les potentiels normaux correspondants, puis nous avons établi une corrélation entre les deux séries à l'aide de l'hypothèse classique de Strehlow ([2]). Une étude similaire a déjà été publiée par Nelson et Iwamoto ([3]). Cependant, les critiques récentes des méthodes employées ([4]) et des résultats obtenus [([4]), ([5])] par ces auteurs nous ont incité à reprendre leur travail en utilisant conjointement la voltampérométrie en régime stationnaire de diffusion et la potentiométrie à courant nul. Les résultats antérieurs obtenus dans notre laboratoire [système du chlore dans le nitrométhane ([4]), systèmes de l'iode dans l'acétonitrile ([6])] sont complétés ici par l'étude expérimentale des systèmes du brome et de l'iode dans le nitrométhane, et des systèmes du chlore et du brome dans l'acétonitrile.

Partie expérimentale. — Le nitrométhane ([7]) et l'acétonitrile ([8]) sont purifiés selon des méthodes classiques. La cellule, les électrodes indi-

catrice (disque de platine) et auxiliaire, les montages potentiostatique et potentiométrique ont été décrits dans une publication antérieure ([4]). Les électrodes de comparaison en milieu non aqueux sont d'un type usuel [([7]), ([9])]. *Toutes les mesures de potentiel, dans les deux solvants, sont rapportées au potentiel de demi-vague d'oxydation d'une solution* 10^{-3} M *de ferrocène, pris conventionnellement comme origine.* Ce potentiel ([14]) est très proche du potentiel normal correspondant, puisque le système ferrocène/ferricinium est rapide ([10]) dans les deux solvants. Ceux-ci contiennent du perchlorate de tétraéthylammonium ou de lithium en concentration égale à $1{,}0^{-1}$ M. Les solutions des divers couples oxydoréducteurs sont préparées comme suit :

	Nitrométhane.	Acétonitrile.
I^-/I_3^- et I_3^-/I_2	Solution de Bu_4NI Oxydation chimique par $HClO_4$	*Voir* ([6])
Br^-/Br_3^- et Br_3^-/Br_2 ...	Solution de Hep_4NBr Électrooxydation à potentiel contrôlé	Solution de Et_4NBr Addition de Br_2
Cl^-/Cl_2..............	*Voir* ([4])	Solution de Et_4NCl Addition de Cl_2

Les solutions d'halogènes dans l'acétonitrile sont instables, probablement à cause de la présence d'acrylonitrile dans le solvant. Il a donc fallu mesurer simultanément le potentiel d'équilibre instantané et la concentration instantanée des espèces instables, selon une technique déjà décrite ([4]). Il est ainsi possible, dans chaque cas, de vérifier la relation de Nernst.

Les valeurs de la pente de la droite de Nernst et du potentiel normal (à $20 \pm 0{,}5^\circ C$) sont obtenues à l'aide d'un calculateur électronique « Wang » (modèle 360) utilisant un programme de moindres carrés fourni par le constructeur.

Résultats et discussion. — Dans le nitrométhane, à l'électrode de platine poli, l'iodure et le bromure sont oxydés en deux étapes successives; la première mène au trihalogénure, la seconde à l'halogène. Le chlorure, au contraire, est oxydé en une seule étape qui mène au chlore ([4]) et non au trichlorure comme l'affirment Nelson et Iwamoto ([3]). Des résultats identiques sont obtenus dans l'acétonitrile; nous ne pouvons donc pas confirmer les observations de Kolthoff et Coetzee ([11]), qui décrivent deux vagues d'oxydation successives pour le chlorure de lithium dans ce solvant, et postulent l'existence d'un intermédiaire trichlorure stable. Nous ne pouvons non plus souscrire aux conclusions de Nelson et Iwamoto ([3]) basées sur ces observations, ni aux commentaires subséquents d'autres auteurs [([12]), ([13])].

Dans les deux solvants, deux couples oxydoréducteurs distincts, I^-/I_3^- et I_3^-/I_2, ou Br^-/Br_3^- et Br_3^-/Br_2, peuvent imposer le potentiel d'équilibre d'une électrode de platine; au contraire, le trichlorure est instable dans

le domaine de concentrations étudié, et seul le couple Cl^-/Cl_2 est à considérer. Les résultats des mesures potentiométriques sont données dans le tableau II.

TABLEAU II.

		I^-/I_3^-.	I_3^-/I_2.	Br^-/Br_3^-.	Br_3^-/Br_2.	Cl^-/Cl_2.
CH_3NO_2 [a].	Pente (mV).	30	28	30	28	31 [c]
	E_0 (V)......	—0,28 [d]	+0,36 [d]	+0,07 [c]	+0,68 [d]	+0,50 [c, d]
CH_3CN [a].	Pente (mV).	–	–	38	30	27
	E_0 (V)......	—0,33 [b]	+0,31 [b]	+0,03 [e]	+0,64 [d]	+0,41 [e]
$(E_0)_{CH_3NO_2}$ — $(E_0)_{CH_3CN}$ (V)...		+0,05	+0,05	+0,04	+0,04	+0,09

Le potentiel normal du couple ferrocène/ferricinium est pris comme origine des potentiels.
[a] Et_4NClO_4 10^{-1} M; H_2O 5.10^{-3} M à 10^{-2} M (par Karl Fischer).
[b] $LiClO_4$ 10^{-1} M; d'après J. Desbarres [6].
[c] D'après J. C. Marchon et J. Badoz-Lambling [4].
[d] Incertitude estimée : ± 0,01 V.
[e] Incertitude estimée : ± 0,02 V.

La valeur du pK des complexes tribromure et triiodure dans les deux solvants est déduite par une relation classique [6] des données potentiométriques :

$$pK_{X_3^-} = -\log K_{X_3^-} = -\log \frac{|X_2|.|X^-|}{|X_3^-|} = \frac{(E_0)_{X_3^-/X_2} - (E_0)_{X^-/X_3^-}}{0,087}.$$

Dans le tableau III, nous comparons nos valeurs avec celles de Nelson et Iwamoto [3], qui ont fait foi dans la littérature récente [[12], [13]].

TABLEAU III.

	$pK_{I_3^-}$.		$pK_{Br_3^-}$.		$pK_{Cl_3^-}$.	
	Notre travail.	Réf. [3].	Notre travail.	Réf. [3].	Notre travail.	Réf. [3].
Nitrométhane...	7,4 ± 0,2	6,7	7,0 ± 0,3	7,3	instable	>13
Acétonitrile.....	7,4 [b]	6,6	7,0 ± 0,3	7	instable	10

Nos résultats mettent en évidence un accroissement comparable, lorsque l'on passe de l'eau à l'un des deux solvants dipolaires aprotiques nitrométhane et acétonitrile, de la stabilité des complexes triiodure et tribromure; ils mettent en doute l'inversion de l'ordre de stabilité ($Cl_3^- > Br_3^- > I_3^-$) proclamée par Iwamoto [3] et commentée par Parker [13].

Les séries de potentiels normaux établies dans l'acétonitrile et le nitrométhane sont tout à fait analogues, ce qui donne une confirmation expérimentale à notre hypothèse d'un même comportement des anions étudiés dans les deux solvants.

La corrélation des deux séries de potentiels, établie d'après l'hypothèse de Strehlow [2] du potentiel normal du couple ferrocène/ferricinium pris comme origine commune, donne ici de bons résultats : les valeurs des potentiels normaux concordent à quelques dizaines de millivolts près.

La déviation systématiquement positive, de l'acétonitrile au nitrométhane, des potentiels normaux correspondants (tableau II) pourrait être l'indice d'une enthalpie libre de transfert, d'un solvant à l'autre, légèrement différente pour le ferrocène et le cation ferricinium.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) A. J. PARKER, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 163.
(2) H. M. KOEPP, H. WENDT et H. STREHLOW, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 483.
(3) I. V. NELSON et R. T. IWAMOTO, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 218.
(4) J. C. MARCHON et J. BADOZ-LAMBLING, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 4660.
(5) R. L. BENOIT et M. GUAY, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 4, 1968, p. 215.
(6) J. DESBARRES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 502.
(7) G. CAUQUIS et D. SERVE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, p. 302.
(8) G. FAUVELOT, *Thèse*, Université de Paris, 1967.
(9) J. P. BILLON, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 1960, p. 486.
(10) G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON, *Les réactions électrochimiques*, Masson et Cie, Paris, 1959.
(11) I. M. KOLTHOFF et J. F. COETZEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1852.
(12) A. I. POPOV, *Polyhalogen Complex Ions*, dans *Halogen Chemistry*, vol. 1, publié par V. GUTMANN, Academic Press, London, 1967.
(13) R. ALEXANDER, E. C. F. KO, Y. C. MAC et A. J. PARKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3703.
(14) Nitrométhane : $(E_{1/2})_{\text{Ferrocène}} = + 0{,}666$ V par rapport à l'électrode Ag/AgCl (7). Acétonitrile : $(E_{1/2})_{\text{Ferrocène}} = + 0{,}085$ V par rapport à l'électrode $Ag/Ag^+ 10^{-2}$ M (9).

(*Laboratoire de Chimie analytique*
de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S.,
10, *rue Vauquelin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence du mode de préparation de l'acide antimonique sur sa capacité d'échange avec différents cations.* Note (*) de

Mlle SUZANNE CAHUZAC et M. JEAN LEFEBVRE, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors de la préparation de l'acide antimonique, deux facteurs jouent un rôle prépondérant sur ses caractéristiques d'échange. L'un d'eux, qui est le temps de maturation de l'acide en milieu aqueux, augmente la capacité d'échange; l'autre, qui est la température de chauffage du milieu aqueux, ralentit considérablement la cinétique d'échange vis-à-vis des cations Sr^{2+} et Ca^{2+}. D'autre part, la solidification par glaçage du milieu aqueux ne modifie pas sensiblement les caractéristiques de l'échange.

Dans un travail antérieur [(1), (2)], il a été montré que l'acide antimonique est un échangeur de cations et qu'il agit aussi bien à l'état solide qu'à l'état de gel en milieu aqueux. Cependant cette propriété peut être considérablement influencée par le mode de préparation de l'échangeur, car en milieu aqueux ce dernier existe sous diverses formes moléculaires (3) :

— l'une d'elles (forme α) est obtenue rapidement en solution par simple mélange des ions $Sb(OH)_6^-$ et H^+; relativement peu condensée (degré de polymérisation de l'ordre de 100) et soluble dans l'eau, cette forme évolue lentement en se polymérisant; mais, par un refroidissement brusque (glaçage), il est possible de l'isoler à l'état solide, ce qui ralentit considérablement son évolution; remise en présence d'eau, elle reprend son évolution lente;

— la polymérisation de la forme α conduit à la forme β, très fortement condensée, insoluble dans l'eau et stable à température ordinaire. Alors que la forme α, amenée à l'état solide est amorphe aux rayons X, la forme β solide est cristallisée.

Nous avons comparé les propriétés d'échange de ces deux formes, aussi bien à l'état de gel qu'à l'état solide, afin de préciser l'influence du temps de maturation en milieu aqueux à 25°C ainsi que l'influence de la solidification du gel par glaçage. Comme la température joue également un rôle prépondérant lors de la préparation de l'acide antimonique : (le chauffage à 70°C conduisant à une nouvelle forme (forme γ)), nous avons étudié séparément le facteur température, en fixant le facteur temps.

MÉTHODES UTILISÉES POUR LA DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE. — La capacité d'échange de ces différents acides a été déterminée dans des conditions identiques : un équivalent de l'acide est mis en contact avec 4 équiv. de cation échangeable (soit en solution 0,1 équiv/l de cation) pendant trente minutes. La suspension aqueuse est ensuite centrifugée, et la solution résultante dosée par alcalimétrie.

La centrifugation est une opération nécessaire lorsqu'il s'agit d'un acide antimonique jeune (de quelques heures), ce dernier ayant la propriété d'être partiellement titrable par la base utilisée.

La méthode n'est valable que lorsque l'acide antimonique s'insolubilise en présence du cation échangeable. Dans le cas contraire (observé pour le cation Li^+), il faut retrancher du nombre de cations H^+ présents en solution, le nombre de protons provenant de la solubilisation de l'acide.

Le temps de contact retenu correspond à un équilibre réel pour les cations alcalins, Ag^+ et Ba^{2+}; les alcalino-terreux Sr^{2+} et Ca^{2+} se comportent différemment et nous avons pour ces derniers opéré à deux temps de contact : 30 mn et 24 h.

D'autre part, la capacité déterminée dans ces conditions expérimentales n'est pas la capacité maximale, que l'on obtient à des pH plus élevés et pour de grands excès de cation échangeable : c'est une capacité « apparente ».

Résultats obtenus avec les diverses préparations d'acide antimonique. — Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau ci-dessous, où la capacité « apparente » d'échange est exprimée en équivalent de cation échangé par équivalent d'acide antimonique.

Cation.								
Ag^+.	Ba^{2+}.	Sr^{2+}.	Ca^{2+}.	NH_4^+.	K^+.	Na^+.	Li^+.	Préparation.
0,67	0,50	0,40	0,43	0,33	0,35	0,37	0	*a* : solution jeune à 25°C C = 0,1 atg Sb^V/l
1	0,55	0,59	0,54	0,33	0,36	0,47	0,12	*b* : gel *a* mûri à 25°C (au moins 3 jours)
0,52	0,40	0,44	0,38	0,24	0,24	0,27	0,17	*c* : solidification de *a*
1	0,51	0,52	0,45	0,28	0,27	0,39	0,11	*d* : solidification de *b*
1	0,53	(1) 0,26 (2) 0,64	(1) 0,18 (2) 0,31	0,30	0,32	0,43	0,10	*e* : chauffage en milieu aqueux de *b* (à 70°C)
1	0,51	(1) 0,11 (2) 0,47	(1) 0,09 (2) 0,41	0,28	0,30	0,43	0,09	*f* : chauffage de *d* (à 70°C)
1	0,51	(1) 0,31 (2) 0,55	(1) 0,16 (2) 0,47	0,30	0,30	0,43	0,08	*g* : solidification de *e*
1	0,51	(1) 0,20 (2) 0,53	(1) 0,08 (2) 0,34	0,30	0,31	0,40	0,09	*h* : solidification à 70°C de *a*

(1) : temps de contact de 30 mn;
(2) : temps de contact de 24 h.

La préparation *a* est une solution aqueuse d'acide antimonique jeune, obtenue par échange d'ions à partir d'une solution d'antimoniate de potassium [1].

Les préparations solides *c*, *d*, *g*, sont obtenues à partir des milieux aqueux *a*, *b*, *e*, par un refroidissement brusque à une température inférieure à 0°C (glaçage).

INFLUENCE DES PRINCIPAUX FACTEURS. — 1° *L'influence du vieillissement* de l'acide antimonique en milieu aqueux (à 25°C et C = 0,1 atg Sb^V/l) se traduit par une augmentation de la capacité apparente (*voir* tableau : *a* et *b*). Cette variation est, faible ou nulle pour les cations alcalins ou alcalino-terreux, très importante pour le cation Ag^+. On atteint une valeur d'équilibre après un vieillissement de 2 à 3 jours. Par conséquent, la structuration de l'acide antimonique (transformation de la forme α en β) influe peu sur ses propriétés d'échange, excepté dans le cas du cation Ag^+.

2° *La solidification par glaçage* est pratiquement sans influence sur les propriétés d'échange de l'acide antimonique (*voir* tableau : *a-c* et *b-d*). La structure des molécules d'acide antimonique en milieu aqueux et celle des molécules à l'état solide ne diffèrent donc probablement que très peu. Dans tous les cas, le solide a pratiquement la même composition : Sb_2O_5, 4 H_2O.

3° *Le chauffage à 70°C de l'acide antimonique vieilli en milieu aqueux* (*voir* tableau : *b* et *e*) entraîne peu de modification de la capacité d'échange vis-à-vis des cations alcalins, Ag^+ et Ba^{2+}. Pour les cations alcalino-terreux Ca^{2+} et Sr^{2+}, on note une diminution importante de la valeur de la capacité apparente, déterminée après 30 mn de contact; par contre, un temps de contact de 24 h entraîne peu de modification de la capacité d'échange. Le chauffage de l'acide antimonique en milieu aqueux ralentit donc considérablement la cinétique d'échange de l'acide vis-à-vis des cations Ca^{2+} et Sr^{2+}. *De même le chauffage à 70°C du solide d*, conduit à un acide antimonique qui présente les mêmes propriétés que la suspension aqueuse chauffée à 70°C (forme γ) (*voir* tableau : *d*, *e*, *f*).

Enfin on peut constater que le produit sec obtenu après chauffage à 70°C (*voir* tableau, *e*, *f*, *g* et *h*) est sensiblement le même, quel que soit l'ordre dans lequel ont été effectués la solidification et le chauffage d'un acide antimonique âgé.

En conclusion : l'influence des trois facteurs étudiés lors de la préparation de l'acide antimonique (temps de maturation, température et passage de l'état liquide à l'état solide) se traduit par :

— une augmentation de la capacité d'échange avec le temps;

— un ralentissement de la cinétique d'échange vis-à-vis des cations Sr^{2+} et Ca^{2+} lorsque la température augmente;

— des caractéristiques d'échange très voisines lorsque l'acide antimonique passe à l'état solide.

(*) Séance du 16 septembre 1968.

(1) J. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5575.
(2) S. CAHUZAC et J. LEFEBVRE (à paraître).
(3) J. LEFEBVRE et J. LEMERLE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 604.

(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie III, 9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la variété β des sulfures de terres rares.* Note (*) de M. **Pierre Besançon**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les formes β des sulfures de terres rares, décrites jusqu'ici avec la formule L_2S_3, possèdent en réalité la formule cristallographique L_5S_7, et présentent un domaine d'homogénéité par défaut de métal : dans le cas du système Pr-S, à 1100°C, ce domaine va de L_5S_7 à $LS_{1,44}$. Les cinq premiers lanthanides possèdent des formes β : celle du samarium était inconnue. L'étude cristallographique, faite sur monocristal, conduit au groupe spatial $I\,4_1/a\,cd$, la maille quadratique contenant 16 masses formulaires L_5S_7.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit le type cristallin de la variété α des sulfures de formule L_2S_3 des éléments légers des terres rares et nous annoncions une étude semblable de la forme β décrite jusqu'ici sous la formule L_2S_3 également. La méthode des fondants que nous avions utilisée pour obtenir des monocristaux de sulfures α nous a permis de préparer des monocristaux de sulfures β des quatre premiers éléments des terres rares, en se servant, comme matières premières, des sulfures $L_2S_3\beta$ ou γ obtenus par action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes à 1250°C.

Les clichés de Weissenberg ont révélé une grande maille quadratique dont les paramètres varient autour des valeurs suivantes :

$$a = 15\ \text{Å}, \qquad c = 20\ \text{Å}.$$

Toutes les réflexions observées satisfont aux conditions suivantes :

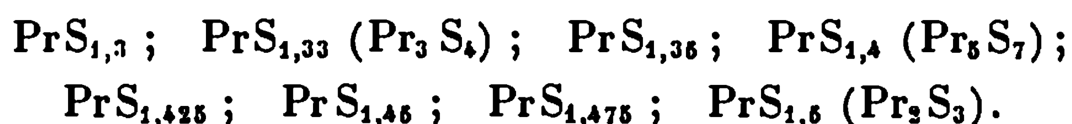
$$\begin{aligned} h, k, l &: \quad h+k+l = 2n, \\ h, h, l &: \quad 2h+l = 4n, \\ h0l,\ 0kl &: \quad h, k, l = 2n. \end{aligned}$$

Un seul groupe spatial présente ces extinctions systématiques : $I\,4_1/a\,cd$.

En confrontant le volume de la maille et la densité expérimentale du composé, il est impossible de placer dans la maille un nombre entier de molécules L_2S_3 compatibles avec les symétries. Par analogie avec les sulfures $L_2S_3\gamma$ (qui possèdent la formule cristallographique L_3S_4), nous avons alors étudié deux hypothèses quant à la formule cristallographique : soit 16 molécules de formule L_5S_7, soit 32 molécules de formule L_3S_4 par maille. La première hypothèse conduisait à des masses spécifiques en meilleur accord avec l'expérience que la seconde.

En nous inspirant de ces résultats nous avons d'abord réussi à préparer la variété β du sulfure de samarium qui n'avait pas encore été décrite, probablement parce qu'elle n'existe plus à la composition Sm_2S_3. Nous l'avons obtenue par union des éléments en ampoule scellée sous vide à 1000°C, dans la proportion correspondant à Sm_5S_7. Ce sulfure β est de couleur verte comme ceux de praséodyme et de néodyme.

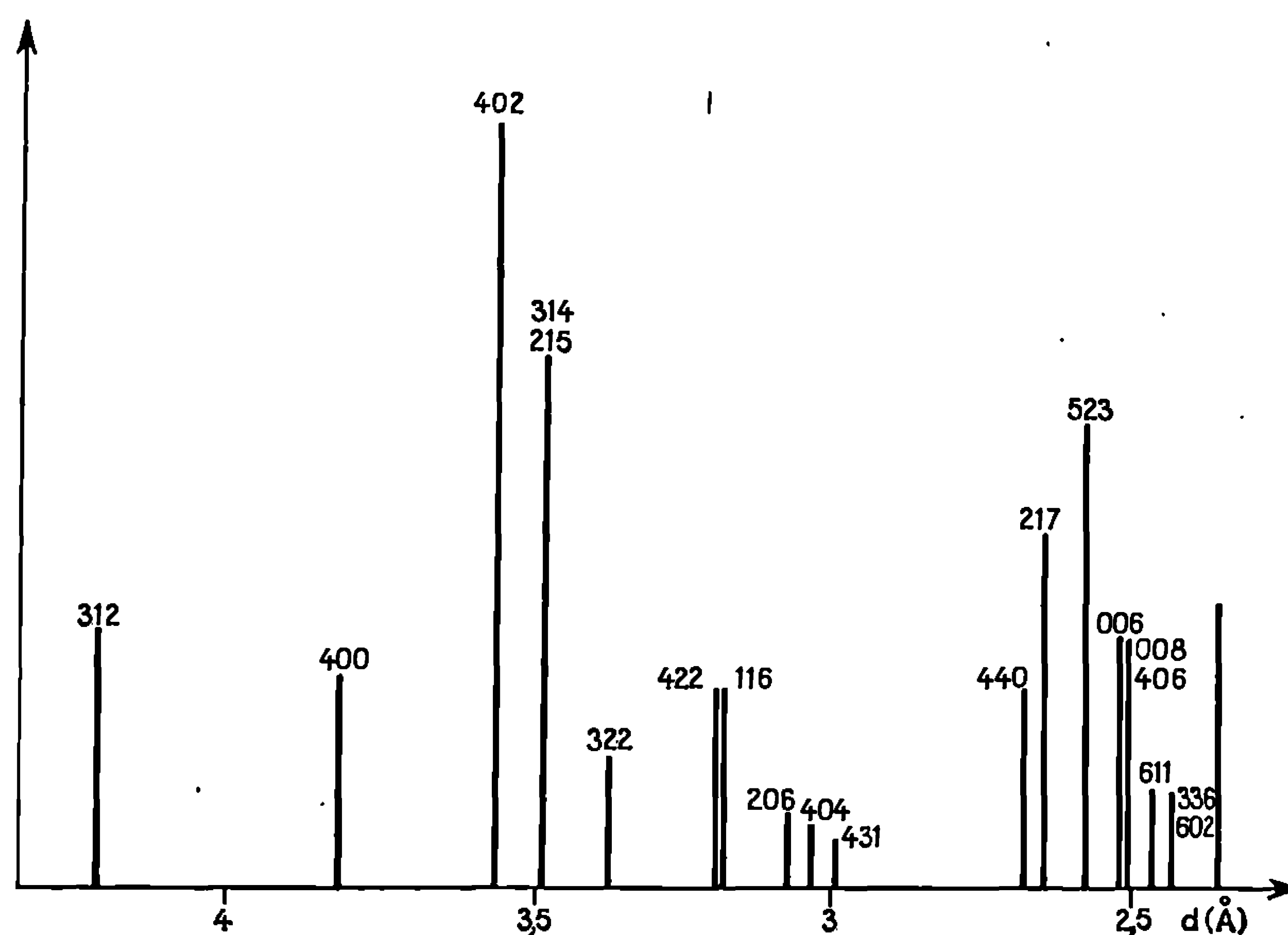
Afin de lever le doute sur la formule fondamentale des sulfures β nous avons réalisé une gamme d'ampoules de silice scellées qui contenaient du soufre et du praséodyme élémentaires dans les proportions suivantes :



$PrS_{1,3}$; $PrS_{1,33}$ (Pr_3S_4) ; $PrS_{1,36}$; $PrS_{1,4}$ (Pr_5S_7) ;
$PrS_{1,425}$; $PrS_{1,45}$; $PrS_{1,475}$; $PrS_{1,5}$ (Pr_2S_3).

Les produits ont été chauffés progressivement par paliers successifs jusqu'à 1100°C, température maintenue pendant 24 h, puis ont été trempés.

Sur les clichés de Debye et Scherrer nous n'avons observé la phase β à l'état pur que dans les compositions $PrS_{1,4}$, $PrS_{1,425}$ et $PrS_{1,45}$. En deçà



Indices et intensités relatives des raies centrales des diagrammes de Debye et Scherrer de Pr_5S_7.

de $PrS_{1,4}$ on peut voir apparaître progressivement des raies supplémentaires qui indiquent la présence d'une autre phase. Les compositions $PrS_{1,475}$ et $PrS_{1,5}$ contiennent un mélange des formes α et β.

De plus, les paramètres de la phase β restent constants en deçà de $PrS_{1,4}$ et au-delà de $PrS_{1,45}$, mais varient de façon régulière entre ces deux formules. Ils croissent de 0,6 % de $PrS_{1,4}$ à $PrS_{1,45}$ sans que l'on puisse apprécier une modification du rapport c/a.

Enfin, on note un changement de couleur entre ces deux compositions. $PrS_{1,4}$ est vert amande, $PrS_{1,45}$ est vert olive foncé.

L'ensemble de ces résultats nous a conduit aux conclusions suivantes :

1° La formule cristallographique des sulfures β est L_5S_7, la maille élémentaire contenant 16 masses formulaires.

2° Il existe dans les conditions de l'expérience une solution solide qui s'étend de $PrS_{1,40}$ à $PrS_{1,45}$ environ (soit de Pr_5S_7 à $Pr_{4,8}S_7$ environ). Elle s'explique par une structure lacunaire analogue à celle décrite par

Zachariasen à propos de la variété γ : il s'agit d'un déficit en cations car les densités diminuent de Pr_5S_7 à $Pr_{4,8}S_7$ en accord avec les masses volumiques calculées selon cette hypothèse. Lorsque le réseau est saturé les paramètres ont leurs valeurs minimales.

Il est possible que la limite supérieure de cette solution solide varie d'une terre rare à l'autre et selon les conditions expérimentales, et il n'est pas exclu qu'elle puisse atteindre dans certains cas une composition très proche de L_2S_3. Mais d'une façon générale nous nous accordons avec Marcon ([2]) sur le fait que la variété β présente un déficit en soufre par rapport à la formule L_2S_3.

3° Nous avions affirmé dans une précédente Note que la forme α était exactement stœchiométrique. Sa présence en proportion croissante dans les compositions $L_2S_{2,9}$ et L_2S_3 le confirme encore.

La maille des sulfures β est si grande que, même en utilisant le rayonnement d'une anticathode de chrome, seules les raies les plus centrales des clichés de Debye et Scherrer ont pu être identifiées au moyen des abaques de Bunn. Nous avons pu ainsi apposer des indices aux vingt premières raies et nous publions ici le profil du cliché de poudre au voisinage de son centre.

Nous avons alors préparé les sulfures L_5S_7 de chaque terre rare, étalonné leur cliché de poudre et effectué la correction d'épaisseur du bâtonnet. Pour calculer les paramètres nous avons appliqué la méthode des moindres carrés aux quatre raies les plus éloignées du centre auxquelles on peut attribuer des indices sans ambiguité : 440, 217, 523, 611.

Sulfure.	a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.	Masse volumique calculée (g/cm³).
La_5S_7	15,61	20,58	1,318	4,87
Ce_5S_7	15,19	20,19	1,329	5,27
Pr_5S_7	15,10	20,05	1,328	5,39
Nd_5S_7	14,94	19,82	1,327	5,68
Sm_5S_7	14,88	19,76	1,328	5,925

L'étude des structures des deux variétés α et β est en cours ainsi que celle du diagramme de phase.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

([1]) P. Besançon, C. Adolphe et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 111.

([2]) J.-P. Marcon, *Thèse d'Ingénieur Docteur*, Paris, 1968.

(Laboratoire de Chimie minérale, Équipe associée au C. N. R. S., Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques caractères du composé* $TlVO_4$, *orthovanadate de thallium III*. Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Pascal Fleury**, présentée par M. Georges Chaudron.

$TlVO_4$ est obtenu facilement à partir des mixtes des deux oxydes Tl_2O_3 et V_2O_5, soit par cristallisation après fusion, soit par réaction dans l'état solide qui est rapide dès 300°. Il est orthorhombique, groupe d'espace *Pmca*, et fond avec congruence à 432°. Fondu, ce corps est fortement électroconducteur, avec variation thermique linéairement croissante. C'est un bon solvant cryoscopique, $k_0 = 62$. En solution dans NaF fondu, $TlVO_4$ se comporte d'une manière analogue à Na_3VO_4; on peut donc y envisager la présence de l'anion VO_4^{3-} et le considérer comme l'orthovanadate de thallium III.

Notre étude sur le système Tl_2O_3-V_2O_5 a permis d'identifier trois combinaisons entre ces deux oxydes, de rapports molaires 1/4, 1/3 et 1/1, toutes nouvelles. La combinaison équimoléculaire est particulièrement remarquable. On l'obtient facilement, par cristallisation des mixtes fondus de ces oxydes et aussi par réaction entre les solides, rapide dès 300°.

Le domaine d'existence, comme phase solide de $TlVO_4$, dans le système Tl_2O_3-V_2O_5, s'étend de 42,5 à 61 moles Tl_2O_3 %. Il se situe entre deux eutectiques, à 390 et 385°; la phase solide y coexistant avec lui est respectivement Tl_2O_3, $3\,V_2O_5$, soit $Tl_2V_6O_{18}$, ou l'oxyde Tl_2O_3. $TlVO_4$ fond donc avec congruence, température 432°.

$TlVO_4$ est orthorhombique, densité 6,2 correspondant à 4 « molécules » par maille : $a = 5{,}16$, $b = 11{,}20$, $c = 5{,}75$ Å, groupe d'espace *Pmca*. Ces caractères sont très voisins de ceux de $BiVO_4$, variété naturelle (puchérite) [1]; cela s'accorde avec la quasi-égalité des rayons ioniques : $r_{Tl^{3+}} = 0{,}95$, $r_{Bi^{3+}} = 0{,}96$ Å.

$TlVO_4$ fondu présente une forte conductibilité électrique, croissant linéairement avec la température :

$$\lambda = \frac{1}{2}t - 90,$$

λ, conductibilité en $\omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$; t, température en degrés Celsius (*fig.* 1, courbe I). Ce composé se différencie ainsi de V_2O_5 fondu qui donne, de plus, une variation thermique toute autre (*fig.* 1, courbe II).

La conductibilité de $TlVO_4$ fondu reste invariable par addition de Tl_2O_3, alors qu'elle s'abaisse par addition de V_2O_5 (*fig.* 2). Le premier oxyde paraît donc se dissoudre sans ionisation; le second peut faire reculer l'ionisation de $TlVO_4$, ou diminuer la mobilité des ions; une augmentation de la viscosité est observée.

$TlVO_4$ fondu est un bon solvant cryoscopique, constante $k_0 = 62$, absence de surfusion. Les oxydes CaO, MgO, ZnO, Tl_2O_3 s'y dissolvent sans ionisation. Les chlorures LiCl, NaCl, CsCl y manifestent deux ions et $BaCl_2$ trois ions. En effet, l'abaissement cryoscopique à l'origine passe respectivement du simple au double et au triple : 62, 125 et 185. KCl et RbCl n'abaissent pas la température de cristallisation; ils sont donc insolubles.

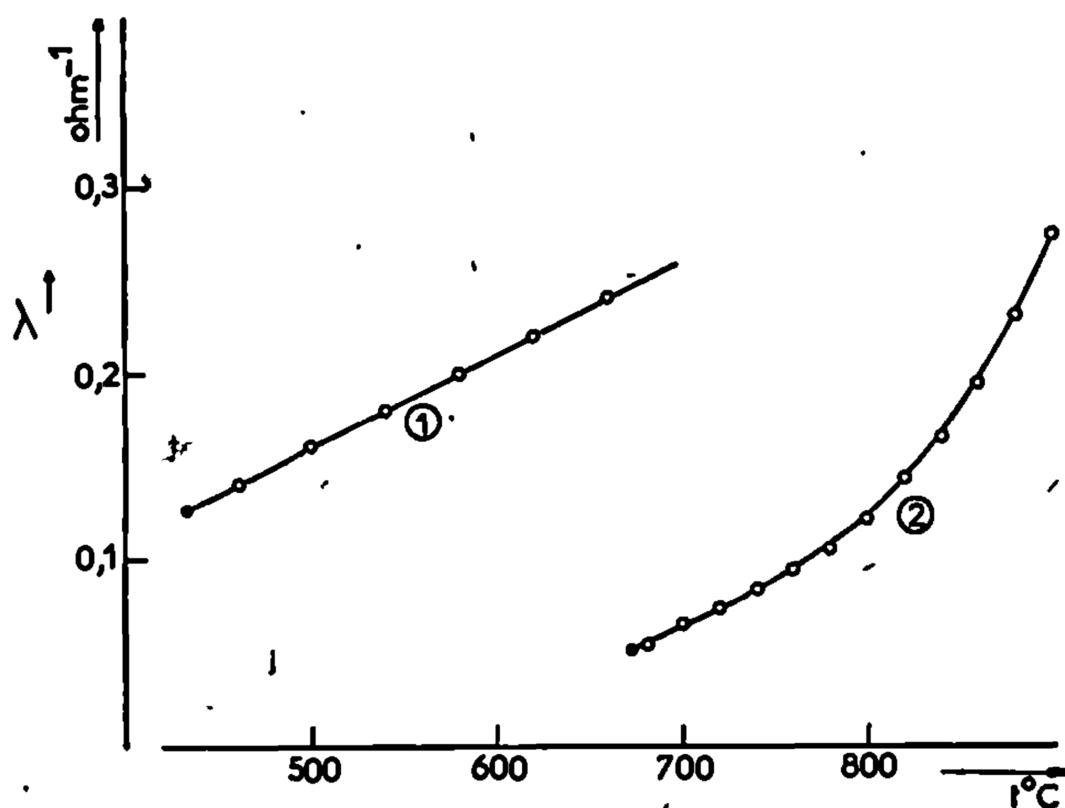


Fig. 1.

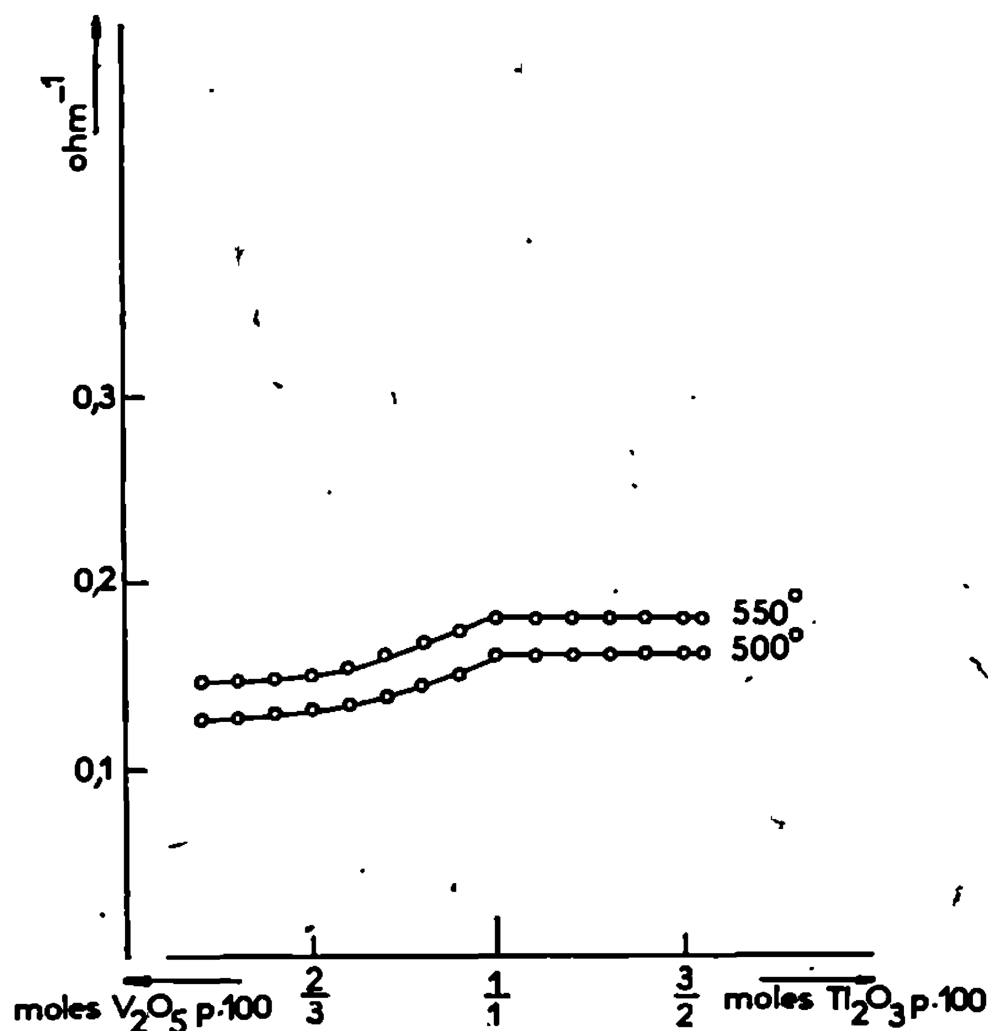


Fig. 2.

Une telle différenciation entre KCl et RbCl, d'une part, et CsCl, d'autre part, a déjà été observée pour d'autres solvants.

Le composé $TlVO_4$ se comporte d'une manière analogue à l'ortho-vanadate de sodium Na_3VO_4 par cryoscopie dans NaF fondu (température de fusion 995°); la variation de k avec m, molalité, est sensiblement linéaire, mais l'abaissement moléculaire à l'origine est double pour $TlVO_4$: 36, au lieu de 18; $TlVO_4$ apparaît donc comme un ortho-vanadate, avec l'anion VO_4^{3-}.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) W. H. Barnes, *National Research Council*, Ottawa, Canada; Qurashi et Barnes, *Amer. Min.*, 38, 1953, p. 489.

(*Faculté des Sciences de Paris, Sorbonne*, 1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de thiomolybdites d'éléments de transition.*

Note (*) de MM. **Roger Chevrel**, **Marcel Sergent** et **Jacques Prigent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des thiomolybdites d'éléments de transition de formule : MMo_2S_4 (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) ont été synthétisés et caractérisés par leur diagramme de diffraction X.

Seuls les thiomolybdites alcalins $M'MoS_2$ (M' = Li, Na, K, Rb, Cs) ont été préparés ([1]). A notre connaissance, aucune étude n'a été faite sur les thiomolybdites d'éléments de transition du type MMo_2S_4 qui dériveraient des degrés d'oxydation III du molybdène et II de l'élément M. Les seuls travaux effectués sur le système molybdène-soufre-élément de transition sont ceux d'Alderson et Maynard ([2]) qui auraient obtenu des composés de formule $M''MoS_3$ (M'' = Fe, Co, Ni) par chauffage sous courant d'H_2S, vers 1300°C, d'un mélange de MoO_3 ou MoS_2 et d'oxyde correspondant.

Nous avons préparé les composés MMo_2S_4 (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) par synthèse, soit à partir des éléments : métal de transition, molybdène et soufre, soit à partir du métal de transition et de la molybdénite.

TABLEAU.

$TiMo_2S_4$		VMo_2S_4		$CrMo_2S_4$		$MnMo_2S_4$	
d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
5,40	F	5,77	m	6,00	m	6,27	m
3,02	f	2,82	m	5,73	F	6,02	F
2,84	f	2,57	F	5,09	f	2,95	tf
2,60	m	2,13	m	2,93	f	2,70	tf
2,56	m	2,05	m	2,90	f	2,64	m
2,48	m	2,02	m	2,82	m	2,59	F
2,29	f	2,00	F	2,56	F	2,48	f
2,24	m	1,935	m	2,12	m	2,34	f
2,18	m	1,797	f	2,06	m	2,25	f
2,10	TF	1,685	m	2,00	F	2,20	m
2,03	f	1,620	m	1,937	m	2,07	f
1,967	f	1,580	m	1,918	m	2,03	m
1,924	tf	1,450	m	1,790	m	1,990	f
1,890	tf			1,678	m	1,947	F
1,834	f			1,620	m	1,835	F
1,723	F			1,579	m	1,758	m
1,637	F			1,527	f	1,570	F
				1,458	m	1,520	F
				1,370	f	1,500	f
				1,324	f	1,244	m
				1,287	f		
				1,263	f		

$FeMo_2S_4$		$CoMo_2S_4$		$NiMo_2S_4$	
d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
5,82	F	5,71	TF	6,43	m
5,12	f	5,13	tf	5,92	F
3,34	f	2,93	tf	3,02	m
2,94	m	2,85	F	2,69	tf
2,89	m	2,57	F	2,25	m
2,58	F	2,10	m	2,03	F
2,51	f	2,04	f	1,814	m
2,26	tf	2,01	F	1,700	f
2,16	m	1,910	F	1,627	f
2,13	m	1,680	tf	1,570	f
2,07	F	1,627	tf	1,529	TF
2,03	TF	1,590	F	1,471	f
1,961	m	1,575	m	1,333	m
1,940	f	1,430	F	1,293	f
1,920	f	1,328	f	1,245	f
1,820	f	1,290	m	1,225	m
1,780	f	1,268	m	1,194	f
1,675	m			1,120	m
1,620	m			1,098	m
1,600	m				
1,570	f				
1,530	f				
1,474	F				

Des mélanges de composition : $M + 2Mo + 4S$ ou $M + 2MoS_2$ sont préparés sous argon puis comprimés sous vide. La pastille obtenue est chauffée, sous vide vers 1100°C, pendant 20 h, en tube scellé de silice. Quelquefois, un ou deux broyages suivis de recuits à 1100°C pendant 15 h, sont nécessaires. Le molybdène utilisé est à 99,9 %, la molybdénite est pure, le soufre et les métaux sont des produits « pour analyses ».

La préparation du thiomolybdite de nickel s'est révélée délicate : nous n'avons pu l'obtenir qu'à partir d'un nickel très réactif provenant de la décomposition du nickel carbonyle. Ce thiomolybdite possède un spectre Debye-Scherrer analogue à celui de MoS_2.

Ces nouveaux thiomolybdites $TiMo_2S_4$, VMo_2S_4, $CrMo_2S_4$, $MnMo_2S_4$, $FeMo_2S_4$, $CoMo_2S_4$ et $NiMo_2S_4$ se présentent sous forme de cristaux noirs et sont stables à l'air. Ils ont été caractérisés par leur diagramme Debye-Scherrer (tableau). Une étude magnétique, actuellement en cours, devrait nous permettre d'atteindre le degré d'oxydation des éléments entrant dans ces composés.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) M. Sergent et J. Prigent, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5135.

(2) Alderson et Maynard, United States Patent Office, Patented, 13, 1956, (Brevet).

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Équipe associée au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les chromates de fer et de métaux monovalents* : $MFe(CrO_4)_2$. Note (*) de MM. **André Bonnin** et **André Lecerf**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les chromates de fer et de métaux monovalents $MFe(CrO_4)_2$ (M = Na, K, NH_4, Tl) ont été préparés par voie humide et par déshydratation des dihydrates. Ces chromates appartiennent à deux types cristallographiques différents, $NaFe(CrO_4)_2$, $KFe(CrO_4)_2$ et $TlFe(CrO_4)_2$ (II) sont monocliniques, groupe d'espace $C\,2/m$, $NH_4Fe(CrO_4)_2$ et $TlFe(CrO_4)_2$ (I) sont orthorhombiques : groupe d'espace *Pnma*.

Nous avons entrepris la préparation et l'étude cristallographique des chromates de fer et de métaux monovalents. Nous exposons dans cette Note les résultats concernant les chromates anhydres $MFe(CrO_4)_2$ où M est un ion monovalent : Na^+, NH_4^+, Tl^+, K^+. Les chromates dihydratés $MFe(CrO_4)_2.2\,H_2O$ ont fait l'objet d'une Note précédente [1] qui comporte une bibliographie complète sur les chromates de fer. $NH_4Fe(CrO_4)_2$ [2] seul chromate anhydre signalé antérieurement n'avait pas été étudié par analyse radiocristallographique.

Préparation de $NaFe(CrO_4)_2$. — Elle s'effectue par voie humide. Le mélange de départ est constitué de bichromate de sodium et de chlorure ferrique dans les proportions suivantes : 3 moles de bichromate de sodium, 1,5 moles de chlorure ferrique, 20 moles d'eau. Après homogénéisation, le mélange porté en tube scellé à 155°C pendant 12 h conduit à $NaFe(CrO_4)_2$.

Après trempe à l'air, $NaFe(CrO_4)_2$ est rapidement extrait de la solution mère.

$NaFe(CrO_4)_2$ peut aussi être obtenu par déshydratation à l'air du dihydrate correspondant.

Préparation de $KFe(CrO_4)_2$. — Il n'a pu être obtenu en équilibre avec une solution. Dans ces conditions le composé le moins hydraté est le monohydrate. Le chromate anhydre a donc été préparé par déshydratation à 200°C, à l'air, du dihydrate $KFe(CrO_4)_2.2\,H_2O$.

Préparation de $NH_4Fe(CrO_4)_2$. — Elle est possible dans un large domaine de température et de composition. Nous avons préparé $NH_4Fe(CrO_4)_2$ par chauffage à 110°C pendant 12 h d'une solution M/2 en $(NH_4)_2Cr_2O_7$ et 0,25 M en nitrate de fer. Des monocristaux ont été obtenus. $NH_4Fe(CrO_4)_2$ a également été mis en évidence par déshydratation du dihydrate correspondant.

Préparation de $TlFe(CrO_4)_2$. — Ici encore, deux méthodes de préparation sont possibles mais cette fois, elles conduisent à deux formes allotropiques.

La première méthode est la déshydratation du dihydrate à 220°C à l'air.

Pour la seconde méthode, on opère par voie humide. De l'hydroxyde de fer est dissous dans une solution de CrO_3 de manière à obtenir une teneur de 6,5 at-g de Cr^{VI} et de 1,7 at-g de Fe^{III} par litre ; puis du nitrate

de thallium est ajouté dans la proportion de 2 Tl^{I} pour 3 Fe^{III}. La solution est alors portée à 140°C pendant 12 h. $TlFe(CrO_4)_2$ se dépose. Des monocristaux ont été obtenus.

A l'aide du tableau I, les résultats des analyses chimiques pourront être comparés avec les valeurs calculées d'après les formules.

TABLEAU I.

	CrO_4 %.		Fe %.		M^+ %.	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
$NaFe(CrO_4)_2$	74,63	75,2	17,96	18,5	7,40	7,0
$KFe(CrO_4)_2$	70,96	70,2	17,08	17,2	11,96	11,8
$NH_4Fe(CrO_4)_2$	75,84	76,2	18,25	18,3	–	–
$TlFe(CrO_4)_2$	47,13	47,7	11,34	11,0	–	–

Les études cristallographiques de $NH_4Fe(CrO_4)_2$ et de la forme I de $TlFe(CrO_4)_2$ (obtenue à partir d'une solution) ont été effectuées sur monocristaux. Ces deux chromates sont isotypes, ils sont orthorhombiques et possèdent le groupe d'espace P*nma*; les paramètres, les densités calculées et mesurées au picnomètre, sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

–	a.	b.	c.	d_{calc}.	d_{exp}.
$NH_4Fe(CrO_4)_2$	14,49 Å	5,46 Å	8,65 Å	2,97	2,95
$TlFe(CrO_4)_2$ (I).....	14,47 »	5,48 »	8,63 »	4,77	4,79

Il n'a pas été possible de préparer des cristaux des composés : $NaFe(CrO_4)_2$; $KFe(CrO_4)_2$ et $TlFe(CrO_4)_2$, forme II (obtenu par déshydratation), les études cristallographiques ont donc été effectuées à l'aide des diagrammes de poudre.

Ces diagrammes présentent une très grande analogie avec ceux des composés MCr_3O_8 où M est un métal monovalent.

Wilhelmi [3] en déterminant la structure de ces composés où le degré d'oxydation apparent du chrome est 5, a montré qu'il s'agit bien en fait de chromates de chrome puisque deux atomes de chrome sont situés dans un tétraèdre tandis que le troisième se trouve dans un octaèdre.

Cette analogie nous a permis d'attribuer les indices aux raies des diagrammes de poudre des différents chromates de fer.

Les paramètres dans le système monoclinique (groupe d'espace C_2/m) sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III.

	a.	b.	c.	β.
$NaFe(CrO_4)_2$	8,55 Å	5,51 Å	6,82 Å	91°6
$KFe(CrO_4)_2$	8,65 »	5,50 »	7,64 »	95.4
$TlFe(CrO_4)_2$ (II).....	8,65 »	5,51 »	7,76 »	95.7

La densité mesurée du composé du sodium est 3,20 alors que la densité calculée est 3,21. Les deux autres composés ayant été préparés par déshydratation du dihydrate la valeur mesurée de la densité est systématiquement trop faible et dépourvue de signification. Nous avons vérifié sur le composé du sodium que la déshydratation était bien la cause de ces écarts.

Les chromates $MFe(CrO_4)_2$ ($M = Na^+$, K^+, NH_4^+, Tl^+) appartiennent donc à deux types cristallographiques différents. $NH_4Fe(CrO_4)_2$ est orthorhombique alors que $NaFe(CrO_4)_2$ et $KFe(CrO_4)_2$ sont monocliniques; le composé du thallium existe sous deux formes allotropiques : orthorhombique et monoclinique. L'analogie structurale entre ces chromates monocliniques et les composés MCr_3O_8 ($M = Na^+$, K^+, Tl^+) est une preuve supplémentaire de l'existence simultanée du chrome aux deux degrés d'oxydation 3 et 6 dans ces composés dont la formulation exacte est bien $MCr^{III}(CrO_4)_2$.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) Bonnin, Hardy et Lecerf, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1227.
(2) Weinland et Mergenthaler, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 776.
(3) Wilhelmi, *Chemical Communications*, n° 13, 1966, p. 437.

(*Laboratoire de Chimie minérale de l'Institut National des Sciences appliquées de Rennes, 20, avenue des Buttes-de-Coësmes, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Carbamates d'anthrylène.* Note (*) de MM. **André Étienne**, **Bernard Bonte** et **François Louvet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparation de méthyl et de diméthyl-carbamates d'anthrylène par réaction de l'isocyanate de méthyle et du chlorure de diméthylcarbamoyle sur quelques anthrols et azanthrols; la réaction entre les mésodihydroxy-anthracènes, composés instables à l'air, et les réactifs précités a été spécialement étudiée.

Connaissant les actions insecticides et herbicides de certains carbamates de phénols et de naphtols (Sevin, Banol, Minacide, etc.) et le rôle des quinones dans la photosynthèse (quinones localisées dans les chloroplastes), on a envisagé l'étude phytopharmaceutique de carbamates dérivés des anthraquinones et, éventuellement, des α et β-azanthraquinones. La description de quelques produits simples de ces séries fait l'objet de la présente Note.

Les premiers produits sont des N-méthyl et N-diméthyl-carbamates dérivés des anthrahydroquinones (6 *ax*), (6 *bx*), (6 *cx*), (6 *dx*) et (7 *x*), provenant de la réaction de l'isocyanate de méthyle, $O=C=N-CH_3$, et du chlorure de diméthylcarbamoyle, $ClCON(CH_3)_2$, sur les dihydrures de l'anthraquinone et de ses dérivés méthylé-2, éthylé-2, chloré-2 et tétrahydrogéné-1.2.3.4 (1 *a*), (1 *b*), (1 *c*), (1 *d*) et (2).

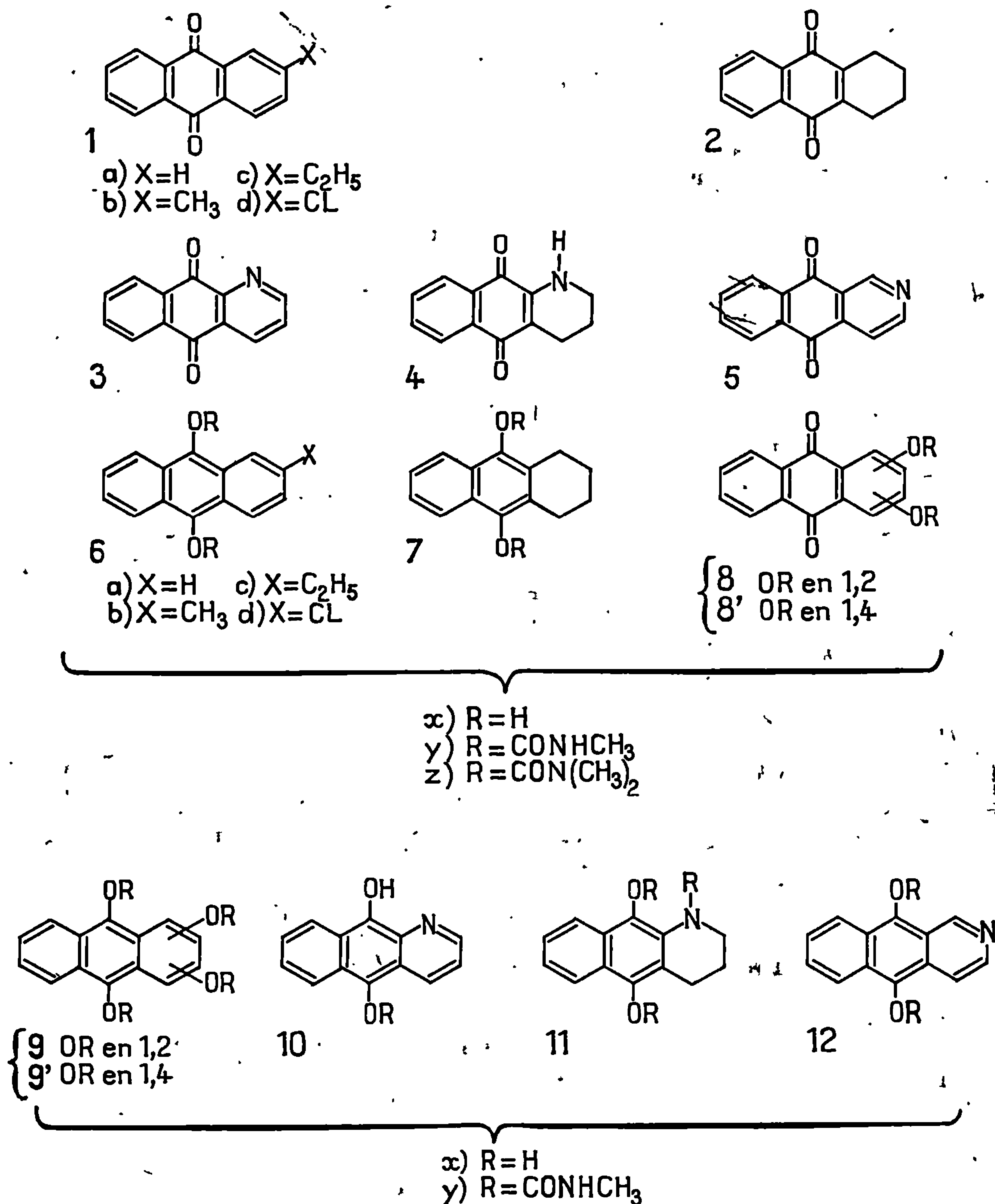
Le procédé est particulièrement simple, puisqu'il suffit de réduire par l'hydrogène en présence d'un catalyseur (palladium à 5 % sur alumine) une anthraquinone, dissoute dans un solvant convenable, pour aboutir à l'anthrahydroquinone correspondante. Après séparation, à l'abri de l'air, du catalyseur solide, pour éviter la réoxydation de l'hydroquinone anthracénique, la solution est mise à réagir, en atmosphère inerte, avec l'isocyanate de méthyle ou avec le chlorure de diméthylcarbamoyle. Les conditions diffèrent suivant que l'on utilise l'un ou l'autre de ces deux réactifs.

Avec l'isocyanate de méthyle, on opère dans le tétrahydrofuranne, à froid, avec une petite quantité de triéthylamine comme activeur; le produit se sépare simplement à l'état cristallisé.

Avec le chlorure de diméthylcarbamoyle, la réaction a lieu à chaud, dans la pyridine comme solvant pour l'hydrogénation et la condensation ultérieure; après concentration et dilution par l'eau, le produit cristallise.

Par ces méthodes, on obtient facilement les méthylearbamates et les diméthylearbamates d'anthrylène-9.10 (6 *ay*) et (6 *az*), de méthyl-2 anthrylène-9.10 (6 *by*) et (6 *bz*), d'éthyl-2 anthrylène-9.10 (6 *cy*) et (6 *cz*), de chloro-2 anthrylène-9.10 (6 *dy*) et (6 *dz*) et de tétrahydro-1.2.3.4 anthrylène-9.10 (7 *y*) et (7 *z*).

Le procédé a été étendu à la préparation des carbamates d'anthraquinones hydroxylées, telles que l'alizarone (8 *x*) et la quinizarone (8′ *x*). Ces quinones, dissoutes dans le tétrahydrofuranne, réagissent à froid avec



l'isocyanate de méthyle pour donner des bis méthylcarbamates d'anthraquinonylène-1.2 et 1.4 (8*y*) et (8′*y*). De plus, en solution dans la pyridine, elles fournissent, à l'ébullition du solvant, avec le chlorure de diméthylcarbamoyle les bis-diméthylcarbamates d'anthraquinonylène-1.2 et 1.4 (8*z*) et (8′*z*).

Les hydroxyanthrahydroquinones (9*x*) et (9′*x*), dérivées de l'alizarone et de la quinizarone par hydrogénation catalytique (Pd/Al_2O_3, dans le THF) fournissent également des tétracarbamates correspondant à la réaction des hydroxyles des noyaux latéraux et de ceux qui sont en 9.10

Constantes des corps obtenus.

Dérivés de l'anthracène :

(6 *ay*) Bis-(méthylcarbamoyloxy)-9.10, $C_{18}H_{16}N_2O_4$; F_{inst} 365° ($C_6H_5NO_2$).
(6 *az*) Bis-(diméthylcarbamoyloxy)-9.10 $C_{20}H_{20}N_2O_4$; F_{inst} 306° (dioxanne).
(6 *by*) Bis-(méthylcarbamoyloxy)-9.10 méthyl-2, $C_{19}H_{18}N_2O_4$; F_{inst} 356° ($C_6H_5NO_2$).
(6 *bz*) Bis-(diméthylcarbamoyloxy)-9.10 méthyl-2, $C_{21}H_{22}N_2O_4$; F_{inst} 173° (Ét OH).
(6 *cy*) Bis-(méthylcarbamoyloxy)-9.10, éthyl-2, $C_{20}H_{20}N_2O_4$; F_{inst} 289° (MeOH).
(6 *cz*) Bis-(diméthylcarbamoyloxy)-9.10 éthyl-2, $C_{22}H_{24}N_2O_4$; F_{inst} 168° ($C_6H_{12}+C_6H_6$).
(6 *dy*) Bis-(méthylcarbamoyloxy)-9.10 chloro-2, $C_{18}H_{15}N_2O_4Cl$; F_{inst} 375° ($C_6H_4NO_2$).
(6 *dz*) Bis-(diméthylcarbamoyloxy)-9.10 chloro-2, $C_{20}H_{19}N_2O_4Cl$; F_{inst} 295° (dioxanne).
(9 *y*) Tétra-(méthylcarbamoyloxy)-1.2.9.10, $C_{22}H_{22}N_4O_8$; F_{inst} 346°.
(9' *y*) Tétra-(méthylcarbamoyloxy)-1.4.9.10, $C_{22}H_{22}N_4O_8$; F_{inst} 350° (DMF).

Dérivés du tétrahydro-1.2.3.4 anthracène :

(7 *y*) Bis-(méthylcarbamoyloxy)-9.10, $C_{18}H_{20}N_2O_4$; F_{inst} 327° ($C_6H_5NO_2$).
(7 *z*) Bis-(diméthylcarbamoyloxy)-9.10, $C_{20}H_{24}N_2O_4$; F_{inst} 258° (dioxanne).

Dérivés de l'anthraquinone :

(8 *y*) Bis-(méthylcarbamoyloxy)-1.2, $C_{18}H_{14}N_2O_6$; F_{inst} 273° (dioxanne).
(8 *z*) Bis-(diméthylcarbamoyloxy)-1.2, $C_{20}H_{18}N_2O_6$; F_{inst} 185° (Ét OH).
(8' *y*) Bis-(méthylcarbamoyloxy)-1.4, $C_{18}H_{14}N_2O_8$; F_{inst} 257° (dioxanne).
(8' *z*) Bis-(diméthylcarbamoyloxy)-1.4, $C_{20}H_{18}N_2O_6$; F_{inst} 238° (Ét OH).

Dérivé de la benzo-[g]-quinoléine :

(10 *y*) Hydroxy-10 (méthylcarbamoyloxy)-5, $C_{16}H_{12}N_2O_3$; F_{inst} 256° ($C_6H_5NO_2$).

Dérivé de la tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[g]-quinoléine :

(11 *y*) Bis-(méthylcarbamoyloxy)-5.10 méthylcarbamoyl-1, $C_{19}H_{22}N_4O_5$; F_{inst} 222°.

Dérivé de la benzo-[g]-isoquinoléine :

(12 *y*) Bis-(méthylcarbamoyloxy)-5.10, $C_{17}H_{15}N_3O_4$; F_{inst} 264° ($C_6H_5NO_2$).

de la forme anthracénique, avec l'isocyanate de méthyle. On obtient les tétraméthylcarbamoyloxy-1.2.9.10 et 1.4.9.10 anthracène (9 *y*) et (9' *y*).

Il est à noter que le chlorure de diméthylcarbamoyle, dans les conditions déjà indiquées avec ce réactif (pyridine, Pd/Al_2O_3), réagit uniquement sur les hydroxyles du noyau latéral des hydroxy-1.2 et 1.4 anthrahydroquinones-9.10 pour donner, après réoxydation par l'air, les bis-diméthylcarbamates d'anthraquinonylène-1.2 et 1.4 (8 *z*) et (8' *z*); cette réaction incomplète est sans doute due à un encombrement stérique des groupements méthyles.

Une extension a été faite aux quinones possédant un enchaînement pyridinique telles que la benzo-[g]-quinoléinedione-5.10 (3), la tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[g]-quinoléinedione-5.10 (4) et la benzo-[g]-isoquinoléinedione-5.10 (5).

La dihydroxy-5.10 benzo-[g]-quinoléine (10 *x*), obtenue par hydrogénation catalytique, à froid (palladium à 5 % sur alumine), ne fournit qu'une monoaddition avec l'isocyanate de méthyle pour aboutir à l'hydroxy-10 (méthylcarbamoyloxy)-5 benzo-[g]-quinoléine (10 *y*). Cette anomalie est sans doute due à l'existence d'une liaison hydrogène entre l'hydroxyle et l'azote, comme cela a déjà été constaté ([1]).

Cette explication est justifiée encore par le fait que lorsque le noyau pyridinique est complètement hydrogéné, comme c'est le cas avec la dihydroxy-5.10 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[g]-quinoléine (**11** *x*), il y a fixation de trois moles d'isocyanate de méthyle et l'on aboutit à la bis-(méthylcarbamoyloxy)-5.10 méthylcarbamoyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[g]-quinoléine (**11** *y*).

La benzo-[g]-isoquinoléinedione-5.10 (5), en solution dans le benzène, fournit, elle aussi, par hydrogénation catalytique (Pd/Al_2O_3 à 5 %), l'α-azanthrahydroquinone (**12** *x*), laquelle, avec l'isocyanate de méthyle, conduit à la bis-(méthylcarbamoyloxy)-5.10 benzo-[g]-isoquinoléine (**12** *y*).

On a essayé d'obtenir un triscarbamate, analogue au composé (**11** *y*), dans la série du β-azanthracène. Pour cela, on a effectué d'abord l'hydrogénation poussée de la benzo-[g]-isoquinoléinedione-5.10 (5) dans les mêmes conditions que celles qui ont été utilisées pour préparer le dérivé hexahydrogéné (**11** *x*) (solvant : DMF, catalyseur : Pd/Al_2O_3 à 10 %). Les phénomènes se déroulent d'une manière différente car l'on aboutit, après fixation de deux moles H_2 et réoxydation par l'air de la forme azanthrahydroquinone instable, à un composé rouge, F_{inst} 161°, dont la composition et les propriétés correspondraient à une association entre la β-azanthraquinone (5) et son dérivé tétrahydrogéné. Ces recherches seront exposées dans une autre publication.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) A. Étienne et F. Louvet, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 392.

(*Conservatoire national des Arts et Métiers,*
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,* 75-*Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de carbures alléniques tétrasubstitués.*

Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bianchini, Claude Araud** et **Jean-Louis Sarrailh**, présentée par M. Georges Champetier.

Par réaction de Grignard entre certains halogénures insaturés d'une part, le chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 d'autre part, ont été synthétisés de nouveaux carbures alléniques tétrasubstitués de la forme $Me_2(C{=}C{=}C)MeR$ ainsi que leurs isomères acétyléniques $Me(—C{\equiv}C—C)Me_2R$. Parallèlement a été étudiée l'influence du solvant dans le cas de l'action du chloro-2 méthyl-2 hexyne-3 sur le magnésien du bromure d'éthyle; l'hexaméthylphosphotriamide conduit à la plus forte proportion d'isomère allénique (97 %).

La réaction des chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 et chloro-3 méthyl-3 hexyne-4 sur les organomagnésiens des bromures d'alcoyle nous a conduits aux carbures alléniques tétrasubstitués [(1), (2)]. Nous avons étendu l'action du premier chlorure aux magnésiens du bromobenzène, du bromure de benzyle, du chlorure de vinyle, du chlorure d'allyle et du bromure de propargyle.

Les isomères ont été séparés par distillation ou par chromatographie en phase vapeur.

Les carbures alléniques obtenus sont les suivants : triméthyl-phényl-allène, triméthyl-benzyl-allène, triméthyl-vinyl-allène, triméthyl-allyl-allène, triméthyl-propargyl-allène.

Les spectres infrarouges présentent la bande vers 1980 cm^{-1} caractéristique des enchaînements alléniques d'intensité variable et les fréquences des divers substituants. Les spectres de résonance magnétique nucléaire présentent toujours un signal vers $1{,}60.10^{-6}$ provenant des CH_3 déblindés par le voisinage de l'enchaînement allénique et les multiplets correspondant aux divers groupements fonctionnels.

Les carbures acétyléniques isomères sont les suivants : méthyl-2 phényl-2 pentyne-3, méthyl-2 benzyl-2 pentyne-3, méthyl-2 vinyl-2 pentyne-3, méthyl-2 allyl-2 pentyne-3, méthyl-2 propargyl-2 pentyne-3.

Les spectres infrarouges présentent vers 2 230 cm^{-1} la bande caractéristique des carbures acétyléniques bisubstitués et les fréquences propres aux divers groupements. Dans les spectres de résonance magnétique nucléaire un signal à $1{,}72.10^{-6}$ est attribué aux protons du groupement $CH_3—C{\equiv}C$ et les autres multiplets proviennent des divers substituants.

D'autre part, nous avons étudié l'action des solvants dans la réaction du chloro-2 méthyl-2 hexyne-3 sur le magnésien du bromure d'éthyle. Les pourcentages des deux isomères sont comparés à ceux obtenus dans l'éther éthylique. Les résultats les plus intéressants sont donnés par l'hexaméthylphosphotriamide qui conduit avec un rendement de 80 % à un carbure allénique pratiquement pur (97 %). Ce dernier résultat permet d'améliorer la synthèse des carbures alléniques tétrasubstitués au double point de vue du rendement et de la facilité de séparation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — On condense le chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 sur un excès de 30 % environ de magnésien. Après les traitements déjà décrits ([2]) on sépare les isomères : par distillation sur une colonne à bande tournante de 50 plateaux théoriques pour les carbures aromatiques et par chromatographie préparative en phase vapeur, sur une colonne de 2 m imprégnée de diéthylène-glycol-succinate pour les autres.

Les carbures alléniques obtenus ont les caractéristiques suivantes :

$(CH_3)_2C=C=C(CH_3)R$	n_D^t	d_4	R. M. exp.	R. M. th.
$R = C_6H_5-$	1,5572 (20°C)	0,940 (20°C)	54,91	53,41
$R = C_6H_5CH_2-$	1,5263 (21 »)	0,906 (21 »)	58,32	58,06
$R = CH_2=CH-$	1,4857 (20 »)	0,773 (20 »)	40,01	37,79
$R = CH_2=CH-CH_2-$	1,4596 (22 »)	0,772 (22 »)	42,70	42,44
$R = CH\equiv C-CH_2-$	1,4721 (19 »)	0,818 (19 »)	41,2	40,78

Les carbures acétyléniques isomères ont les caractéristiques suivantes :

$(CH_3)_2(R)C-C\equiv C-CH_3$	n_D^t	d_4^t	R. M. exp.	R. M. th.
$R = C_6H_5-$	1,5293 (20°C)	0,915 (20°C)	53,31	52,24
$R = C_6H_5CH_2-$	1,5144 (21 »)	0,895 (21 »)	57,92	56,89
$R = CH_2=CH-$	1,4430 (20 »)	0,724 (20 »)	38,80	36,616
$R = CH_2=CH-CH_3-$	1,4375 (22 »)	0,768 (22 »)	41,60	41,27
$R = CH\equiv C-CH_2$	1,4517 (19 »)	0,818 (19 »)	40,81	39,61

ACTION DES SOLVANTS. — Le chloro-2 méthyl-2 hexyne-3 est préparé par action de HCl à 0° sur l'alcool correspondant : $É_{13}$ 28-29°C; n_D^{21} 1,4476; d_4^{21} 0,862; R. M. exp. 37,7; R. M. th. 37,26. Il est condensé sur le magnésien du bromure d'éthyle dissous dans le solvant choisi. Le méthyl-2 éthyl-4 hexadiène-2.3 a les caractéristiques suivantes : n_D^{22} 1,4410; d_4^{22} 0,753; R. M. exp. 43,55; R. M. th. 42,91, et le diméthyl-3.3 heptyne-4 : n_D^{22} 1,4228; d_4^{20} 0,750; R. M. exp. 42,00; R. M. th. 41,74.

Les proportions de ces deux isomères sont les suivantes :

Solvant.	% allénique.	% acétylénique.
Éther diéthylique	44,4	55,6
» dibutylique	55	45
Tétrahydrofuranne	26	74
Hexaméthylphosphotriamide	97	3

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) J.-P. BIANCHINI et A. GUILLEMONAT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 600.

(2) J.-P. BIANCHINI et A. GUILLEMONAT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 214.

(École de Chimie et Département de Chimie organique, Faculté des Sciences de Marseille, Saint-Jérôme, traverse de la Barasse, 13-*Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse du tribromo*-1.2.3 *diphényl*-1.3 *propane.* Note (*) de Mme **Ginette Doucet-Baudry**, présentée par M. Georges Champetier.

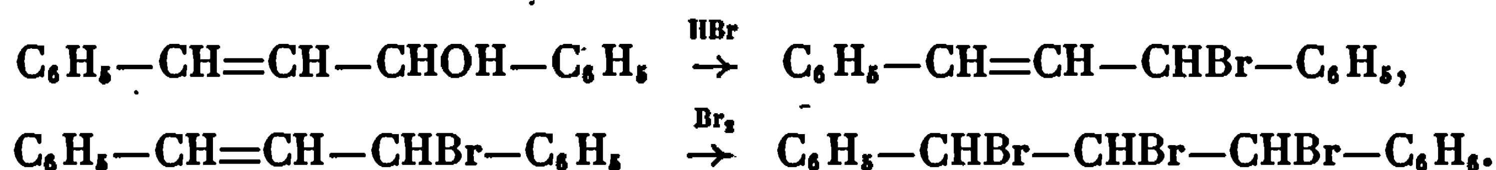
Emploi du N-bromosuccinimide pour la synthèse de deux isomères incomplètement décrits par Lespieau et Wakeman.

Au cours d'une étude faite sur l'action du brome sur le triméthylsilyl-1 diphényl-1.3 propène-2 qui fait l'objet d'un autre travail, nous avons eu besoin de préparer le tribromo-1.2.3 diphényl-1.3 propane.

Ce composé a été décrit par Lespieau et Wakeman ([1]) en 1932. Les auteurs l'ont préparé à partir de l'alcool éthylénique


$$C_6H_5-CH=CH-CHOH-C_6H_5$$

en effectuant les réactions suivantes :


$$C_6H_5-CH=CH-CHOH-C_6H_5 \xrightarrow{HBr} C_6H_5-CH=CH-CHBr-C_6H_5,$$
$$C_6H_5-CH=CH-CHBr-C_6H_5 \xrightarrow{Br_2} C_6H_5-CHBr-CHBr-CHBr-C_6H_5.$$

Deux substances ont été isolées par cristallisation : l'une fondant à 131°C dont l'analyse correspond à la formule du dérivé tribromé et l'autre fondant à 172°C non identifiée, étant donné la faible quantité de produit obtenu et que les auteurs considéraient comme un des isomères stériques possibles du dérivé tribromé.

Nous avons refait cette préparation et avons pu obtenir le produit F 178° en quantité suffisante, ce qui nous a permis de l'analyser et de confirmer l'hypothèse de Lespieau concernant un deuxième isomère possible du dérivé tribromé.

La préparation du bromure éthylénique


$$C_6H_5-CH=CH-CHBr-C_6H_5$$

nous ayant paru délicate aussi bien en utilisant la méthode indiquée par les auteurs précités (action d'une solution acétique de bromure d'hydrogène) que par la méthode à l'acide bromhydrique à 48 %, nous avons pensé utiliser la réaction de Wohl-Ziegler en faisant réagir le N-bromosuccinimide sur le diphényl-1.3 propène dans l'espoir d'avoir la réaction


$$C_6H_5-CH=CH-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{NBS} C_6H_5-CH=CH-CHBr-C_6H_5.$$

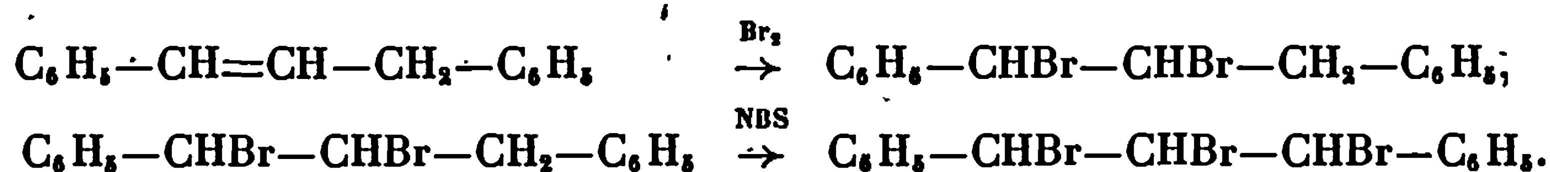
Or en 1957, Buckles et coll. ([2]), au cours d'une étude sur l'utilisation du N-bromosuccinimide et du N-bromoacétamide comme agents de bromation, n'avaient obtenu aucun produit solide par action du N. B. S. sur le diphényl-1.3 propène. En changeant les conditions opératoires, nous avons

constaté que nous obtenions non pas le produit de substitution mais un produit d'addition, à savoir le dibromo-1.2 diphényl-1.3 propane



dont l'identité a été confirmée par l'épreuve de fusion du mélange avec un échantillon obtenu par action du brome sur le diphényl-1.3 propène et par la comparaison de leurs spectres infrarouges. Cette façon de réagir ne nous a pas étonnée puisque Buckles l'avait constatée dans le cas d'autres composés éthyléniques.

La préparation du dérivé tribromé par l'intermédiaire du bromure éthylénique nous semblant peu aisée, nous nous sommes proposé de le synthétiser à partir du diphényl-1.3 propène en effectuant la suite des réactions



Nous avons obtenu un mélange de deux isomères du dérivé tribromé que nous avons séparés par cristallisation dans l'alcool à 95°, l'isomère F 132° étant plus soluble que l'isomère F 178°.

Nous avons constaté qu'en modifiant les conditions opératoires, on pouvait favoriser la formation de l'un ou de l'autre de ces isomères :

a. en opérant à partir d'une mole de dérivé dibromé et d'une mole de N. B. S. et en chauffant pendant 5 h, on obtient surtout l'isomère F 132°;

b. en opérant à partir d'une mole de dérivé dibromé et de deux moles de N. B. S. et en chauffant pendant 16 h, on obtient surtout l'isomère F 178°.

Produit F 132°, aiguilles d'aspect cotonneux. Analyse : $C_{15}H_{13}Br_3$, calculé %, C 41,57; H 3; Br 55,43; trouvé %, C 41,87; H 3,12; Br 55,02.

Produit F 178°, aiguilles courtes. Analyse : $C_{15}H_{13}Br_3$, calculé %, C 41,57; H 3; Br 55,43; trouvé %, C 41,81; H 3,01; Br 55,61.

Les spectres infrarouges des deux produits sont très semblables, se différenciant de celui du dérivé dibromé intermédiaire caractérisé par la vibration de déformation $\delta(CH_2)$.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) R. Lespieau et R. Wakeman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 393.
(2) R. E. Buckles, R. C. Johnson et W. J. Probst, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 55.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,*
32, *rue Mégevand*, 25-*Besançon*, *Doubs*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du solvant sur le spectre de résonance magnétique nucléaire du diéthylmagnésium.* Note (*) de M. **Jean Ducom**, présentée par M. Henri Normant.

Le facteur principal de l'effet de solvant sur le spectre de résonance magnétique nucléaire du diéthyl magnésium est en général le champ électrique induit. Il existe cependant un certain nombre d'exceptions.

Le spectre de R. M. N. du diéthylmagnésium en solution dans l'éther est connu depuis 1962 ([1]). Nous nous sommes attaché pour notre part, à préciser l'influence sur ce spectre de la nature du solvant. La littérature ne donne, en effet, que très peu de renseignements à ce sujet.

Bien que beaucoup plus fragile, le diéthylmagnésium a été choisi pour commencer cette étude de préférence au magnésien mixte classique de Grignard, car les résultats doivent être plus faciles à interpréter, vu l'absence d'équilibre de Schlenk.

L'examen des spectres de R. M. N. du diéthylmagnésium dans divers solvants montre que la constante de couplage entre les deux types de protons est toujours égale à 8 Hz, mais que, par contre, les déplacements chimiques varient d'une façon importante.

Les mesures ont été faites sur « Varian » A-60, avec une fraction molaire égale à 1/30 :

— soit en déterminant les déplacements chimiques δ des protons portés par le carbone en α du magnésium, par rapport au T. M. S. utilisé comme référence interne. Cette méthode est générale, mais prête à critiques, la position du T. M. S. pouvant être influencée par le solvant;

— soit en déterminant la différence Δ entre les déplacements chimiques des protons méthyléniques et des protons méthyliques du magnésien (déplacement chimique interne). Cette méthode est théoriquement plus correcte mais est moins générale, les CH_3 du magnésien étant parfois masqués par des raies du solvant, beaucoup plus intenses.

Les résultats obtenus sont portés dans les figures 1 et 2 en fonction du champ électrique induit par le solvant, champ proportionnel en première approximation à $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 1)$ (ε, constante diélectrique du produit considéré). En effet, c'est le terme principal de l'effet de solvant lorsque les liaisons solvant-soluté sont faibles ([2]). Dans notre cas on doit s'attendre à ce que la solvatation intervienne également. Cette solvatation n'est actuellement connue que dans l'état solide de quelques magnésiens mixtes.

Ces courbes appellent les remarques suivantes :

— Quel que soit le mode de référence choisi, les résultats sont analogues.

— On ne peut pas relier les résultats avec la basicité du solvant vis-à-vis

Diox : dioxanne; TMED : tétraméthyléthylènediamine;
HMPT : hexaméthylphosphorotriamide.

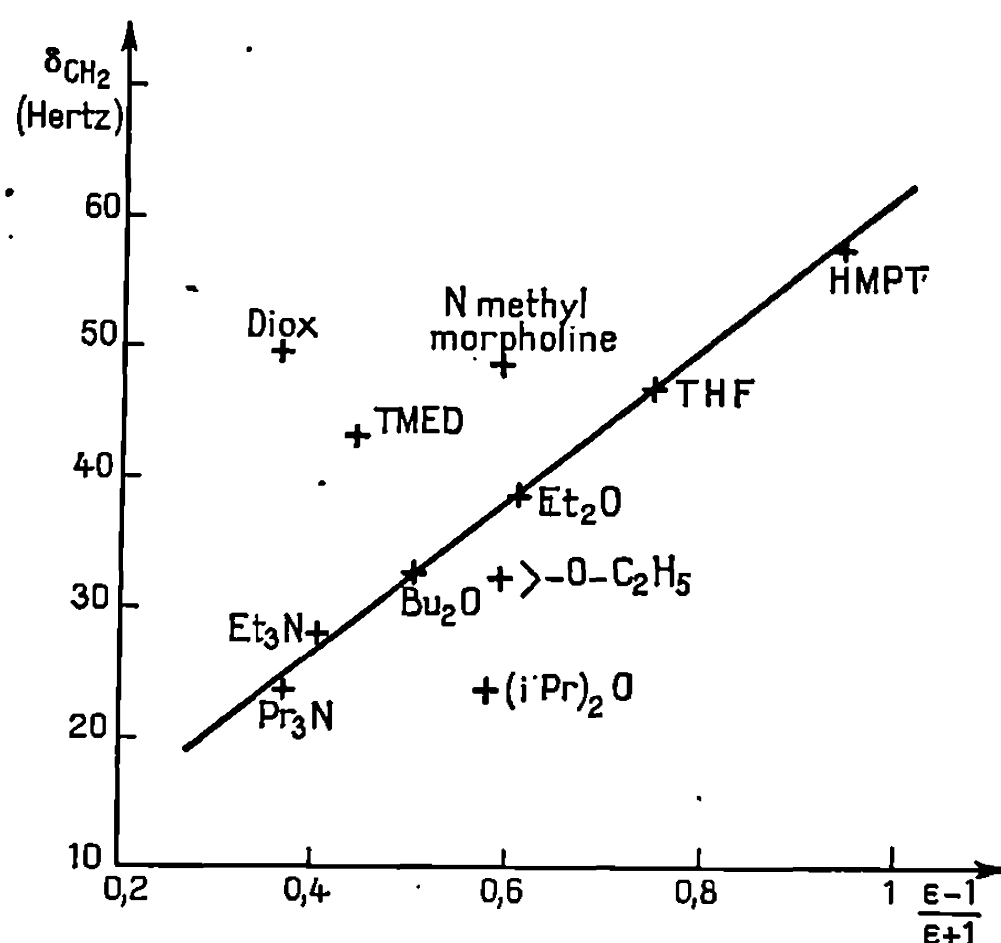


Fig. 1.

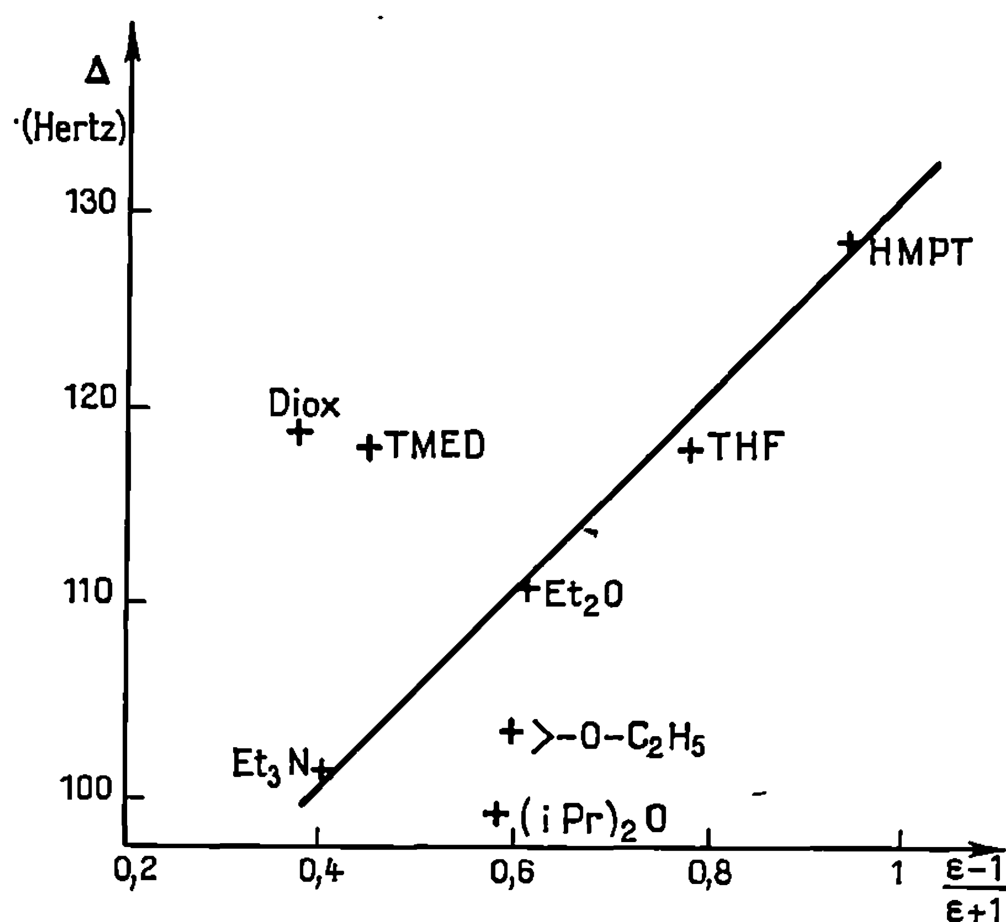


Fig. 2.

du proton. Ceci est contraire à ce qui a été obtenu avec les dérivés aluminiques ([3]). Mais dans ce cas l'organométallique était en solution dans le toluène. Nous envisageons, pour obtenir une comparaison valable, d'opérer de la même manière.

— Pour une première catégorie de solvants (HMPT, éthers peu encombrés, amines) il existe une bonne corrélation entre le déplacement

chimique et le champ induit, corrélation meilleure que celle que l'on observe généralement ([2]). Champ induit et solvatation semblent donc avoir des effets proportionnels.

— Pour une deuxième catégorie, les déplacements chimiques sont plus forts que ceux prévus par la droite de corrélation. Ce sont tous des solvants « bipolaires ». Le résultat peut s'interpréter en supposant, soit que la molécule de solvant prend au voisinage du magnésium une forme bateau de constante diélectrique inconnue, soit que l'un des hétéroatomes peut induire un champ électrique local plus fort que celui prévu par la constante diélectrique. Actuellement il nous est impossible de trancher entre ces deux hypothèses.

— Pour une troisième catégorie de produits, éthers encombrés, les déplacements chimiques diminuent sous l'effet de l'encombrement alors que la valeur de ε reste à peu près constante.

Cette étude se poursuit en particulier dans le but de déterminer les degrés de solvatation possibles du diéthylmagnésium.

(*) Séance du 9 septembre 1968.

([1]) D. F. Evans et J. P. Maher, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 5125.

([2]) J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, 1re éd., Pergamon Press, 3, p. 231.

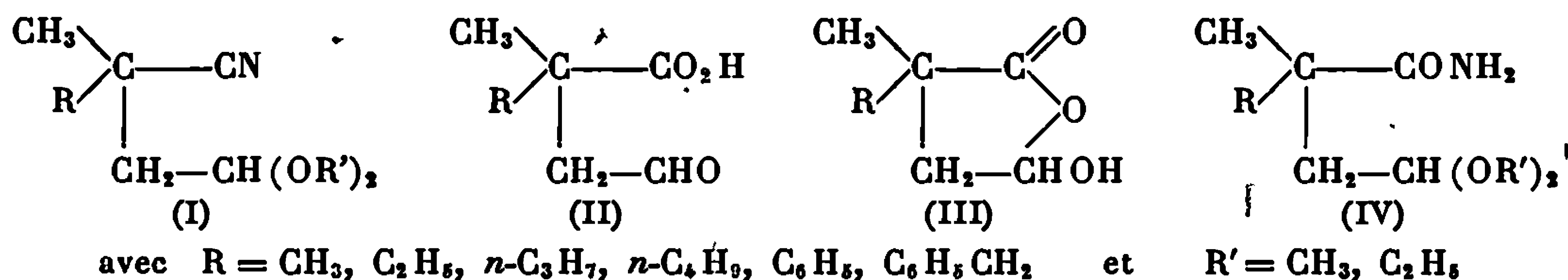
([3]) K. Hatada et H. Yuki, *Tetrahedron Letters*, 2, 1968, p. 213.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels associé au C. N. R. S.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse acide et alcaline de quelques nitriles-acétals succiniques α-méthyl α-substitués.* Note (*) de M. **Hervé des Abbayes**, présentée par M. Henri Normant.

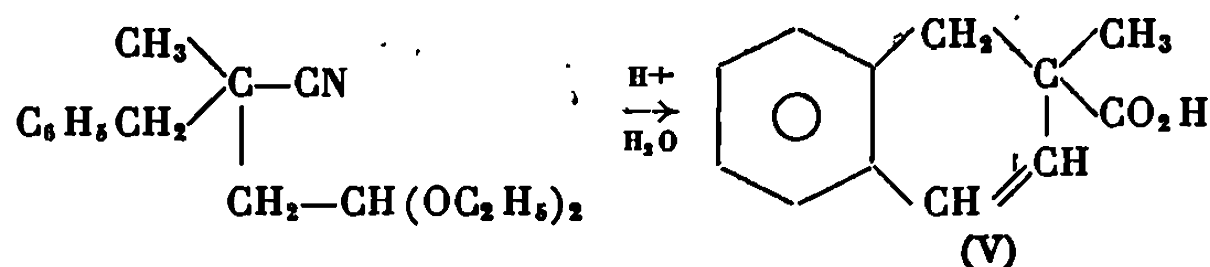
L'hydrolyse acide des nitriles-acétals succiniques α-méthyl α-substitués en vue d'obtenir les acides-aldéhydes succiniques correspondants se montre d'intérêt inégal, suivant la nature du substituant. Un substituant benzyle conduit à une cyclisation. L'hydrolyse alcaline, *via* les amides-acétals, fournit un mélange complexe de produits acides qui sont identifiés, de lactones et d'alcoxylactones. La formolyse de ces dernières conduit aux γ-hydroxylactones, formes tautomères des acides γ-aldéhydes, en particulier si le substituant est le radical benzyle.

Les nitriles-acétals succiniques α-méthyl α-substitués (I) [(1), (2)] devaient, *a priori*, permettre d'accéder par hydrolyse acide ou alcaline aux acides aldéhydes (II), existant d'ailleurs sous la forme tautomère (III). Ces deux voies, déjà tentées par nous lorsque $R = CH_3$ (3), ont été étendues aux autres termes indiqués ci-dessous.



avec $R = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$ et $R' = CH_3$, C_2H_5

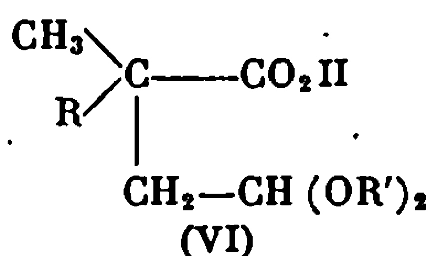
L'hydrolyse acide des composés (I) par le milieu acide acétique-acide chlorhydrique concentré conduit à l'acide-aldéhyde (III) à l'état pur lorsque $R = CH_3$, tandis que si $R = n$-C_3H_7 ou n-C_4H_9, les acides aldéhydes (III) obtenus sont impurs, mais caractérisables par leurs dinitro-2.4 phénylhydrazones. Lorsque $R = C_6H_5CH_2$ (benzyle) il se produit une cyclisation

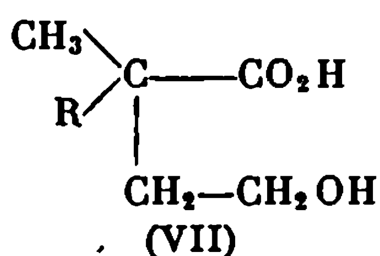


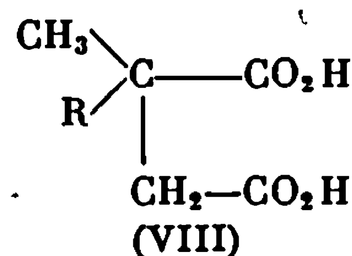
La structure du composé (V) obtenu est établie par spectrographie infrarouge, ultraviolette et de R. M. N.

Les nitriles-acétals (I) ne se saponifient complètement dans le milieu KOH-glycol, que si $R = CH_3$. Les amides-acétals (IV) dont la préparation a été indiquée antérieurement (4), sont solubles dans le glycol et se saponifient complètement. Mais au cours de la saponification une réaction parasite se produit, et l'acidification ultérieure, du fait de l'interaction des groupements fonctionnels en position γ, conduit à un mélange complexe de produits acides et neutres, les derniers étant isolés après extraction des premiers au carbonate de sodium dilué.

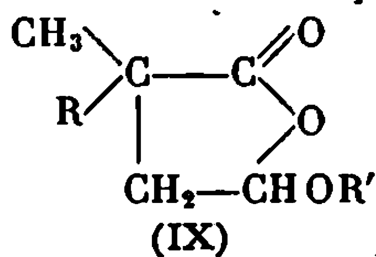
Si $R = C_6H_5$, CH_3 et $R' = CH_3$, ces produits acides ont été identifiés par chromatographie en phase vapeur (C. P. V.) après estérification préalable. Les produits nécessaires à l'identification des différents pics ont été synthétisés indirectement par des moyens appropriés. Selon cette méthode, les produits acides sont (III), (VI), (VII) et (VIII) :

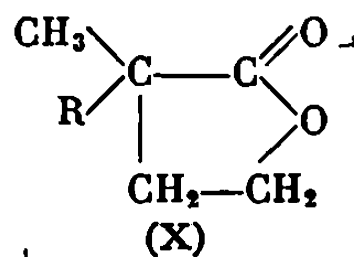






Les produits neutres, en quantité prédominante, sont (IX) et (X) :





L'identification des constituants (IX) et (X) du mélange neutre, inséparables par distillation, s'est faite par C. P. V., R. M. N. et par voie chimique.

Par C. P. V. la lactone (X) est mise en évidence par adjonction dans le mélange de lactone authentique, dont la synthèse pour $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$ a été indiquée (4), tandis que si $R = CH_3$ et C_6H_5, l'alcoxylactone (IX) a été identifiée de la même manière, les composés (IX) ayant alors pu être préparés à l'état pur.

Lorsque $R = CH_3$ et C_6H_5 et $R' = CH_3$ le spectre de R. M. N. du mélange neutre comprend les signaux de la lactone (X) et de la méthoxylactone (IX), identifiés grâce aux spectres réalisés sur les échantillons authentiques purs.

La séparation chimique des constituants du mélange neutre a été menée de deux façons différentes.

Si $R = CH_3$ ($R' = CH_3$ ou C_2H_5) la dinitro-2.4 phénylhydrazine réagit sur (IX), forme tautomère d'un ester γ-aldéhyde, pour conduire à la dinitro-2.4 phénylhydrazone (D. N. P.) de l'ester-aldéhyde correspondant à l'alcool solvant.

Si $R = C_2H_5$, n-C_3H_7, n-C_4H_9 (et $R' = C_2H_5$), la même réaction conduit dans les mêmes conditions à la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'acide-aldéhyde (II). Cette épreuve paraît inopérante si $R = C_6H_5$ ou $C_6H_5CH_2$.

Nous avons montré par ailleurs que l'acide formique pur agit sélectivement sur le mélange neutre, en transformant quantitativement (IX) en (III), extractible au carbonate de soude dilué, tandis que (X) reste inattaqué.

Les spectres infrarouges des lactones (X) ainsi séparées, sont superposables à ceux des échantillons authentiques. Les hydroxylactones (III) obtenues donnent les D. N. P. attendues lorsque $R = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7,

n-C_4H_9, et présentent en infrarouge les bandes $\nu_{C=O}$ 1760 cm^{-1} et ν_{OH} 3 400 cm^{-1}. Si $R = C_6H_5$, le spectre infrarouge est superposable à celui d'un échantillon authentique préparé antérieurement au laboratoire ([5]). Si $R = C_6H_5CH_2$ (benzyle), l'hydroxylactone (III) a pu être isolée par ce procédé.

Une étude de quelques facteurs conditionnant le cours de la réaction a dégagé les faits suivants :

— la proportion de lactone élaborée croît rapidement avec le temps de saponification. Si $R = R' = CH_3$, un temps de saponification de 8 h conduit à la méthoxylactone (IX) exempte de lactone (X). Pour les autres valeurs de R, il y a production concomitante de lactone et d'alcoxylactone ;

— la proportion de produits neutres augmente lorsque la température d'acidification croît de — 15 à 10 ou 20°C.

La connaissance de ces paramètres permet d'orienter la réaction vers l'enrichissement en le composé (IX), qui conduit par formolyse à l'acide-aldéhyde escompté (III).

Une étude comparative portant sur le mécanisme d'ionisation et sur le processus d'estérification des hydroxylactones (III), pour $R = CH_3$ et C_6H_5 paraîtra prochainement aux *Comptes rendus*.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

([1]) F. Salmon-Legagneur et H. des Abbayes, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1288.
([2]) G. Poulain, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2632.
([3]) F. Salmon-Legagneur et H. des Abbayes, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1344.
([4]) H. des Abbayes, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 983.
([5]) F. Salmon-Legagneur et G. Poulain, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702.

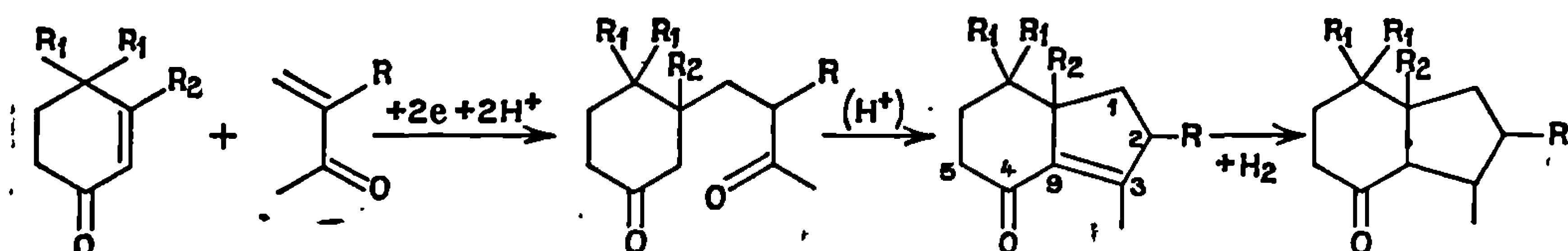
(*Laboratoire de Chimie organique A,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de substances polycycliques apparentées aux stéroïdes, à partir des $\Delta^{(3-9)}$-hydrindénones-4. Structure épiconjuguée des diénamines et étude de leur condensation avec les cétones α, β-éthyléniques.* Note (*) de M. GILBERT DANA et Mme FEIGA WEISBUCH (1), présentée par M. Henri Normant.

Les diénamines d'une série de $\Delta^{(3-9)}$-hydrindène-one-4 se forment sans migration de la double liaison initiale et possèdent donc une structure « épiconjuguée » inusuelle, démontrée par voie chimique et spectroscopique.

Leur condensation avec des cétones α, β-éthyléniques est alors possible en 5; elle conduit à des δ-dicétones et ouvre une voie d'accès à la synthèse d'un squelette de type stéroïde.

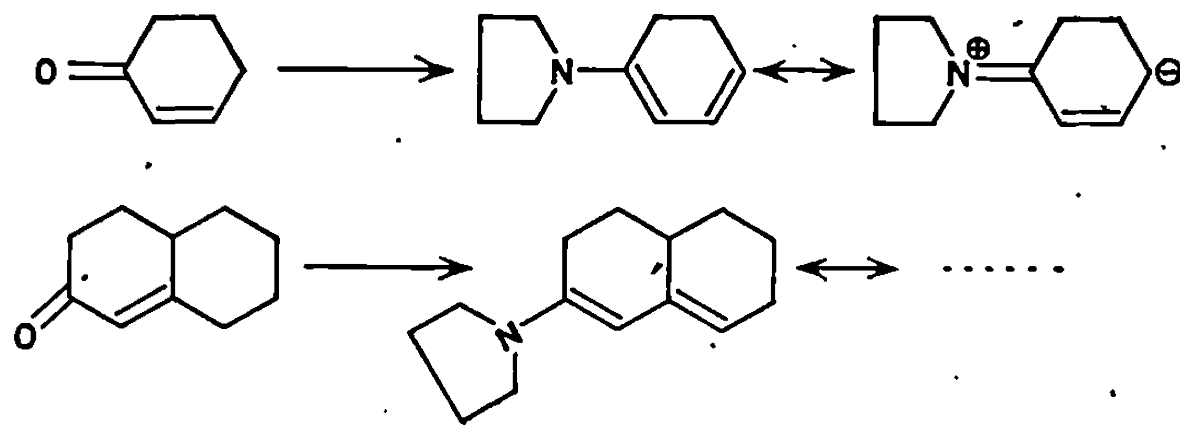
Les ε-dicétones (2) obtenues par réduction des mélanges d'une cyclohexénone et d'une cétone α, β-éthylénique linéaire conduisent après cyclisation à des $\Delta^{(3,9)}$-hydrindénones-4 avec de bons rendements (3).



La réaction conduit au même résultat avec l'acroléine (4) ou le crotonal (5).

L'utilisation de ces hydrindénones à la synthèse de diénones tricycliques et tétracycliques nous a conduits à préparer les diénamines correspondantes en vue (6) de leur condensation avec des cétones α, β-éthyléniques.

A. STRUCTURE DES DIÉNAMINES. — L'action d'une amine secondaire sur une cétone α, β-éthylénique conduit normalement à une diénamine avec migration de la double liaison initiale. On obtient ainsi une structure conjuguée « *linéaire* » mise en évidence surtout dans le cas des cyclohexénones homocycliques [(7) à (12)].



Dans notre cas, la double liaison n'étant pas homocyclique, la réaction pouvait bien avoir lieu exceptionnellement sans migration de la double

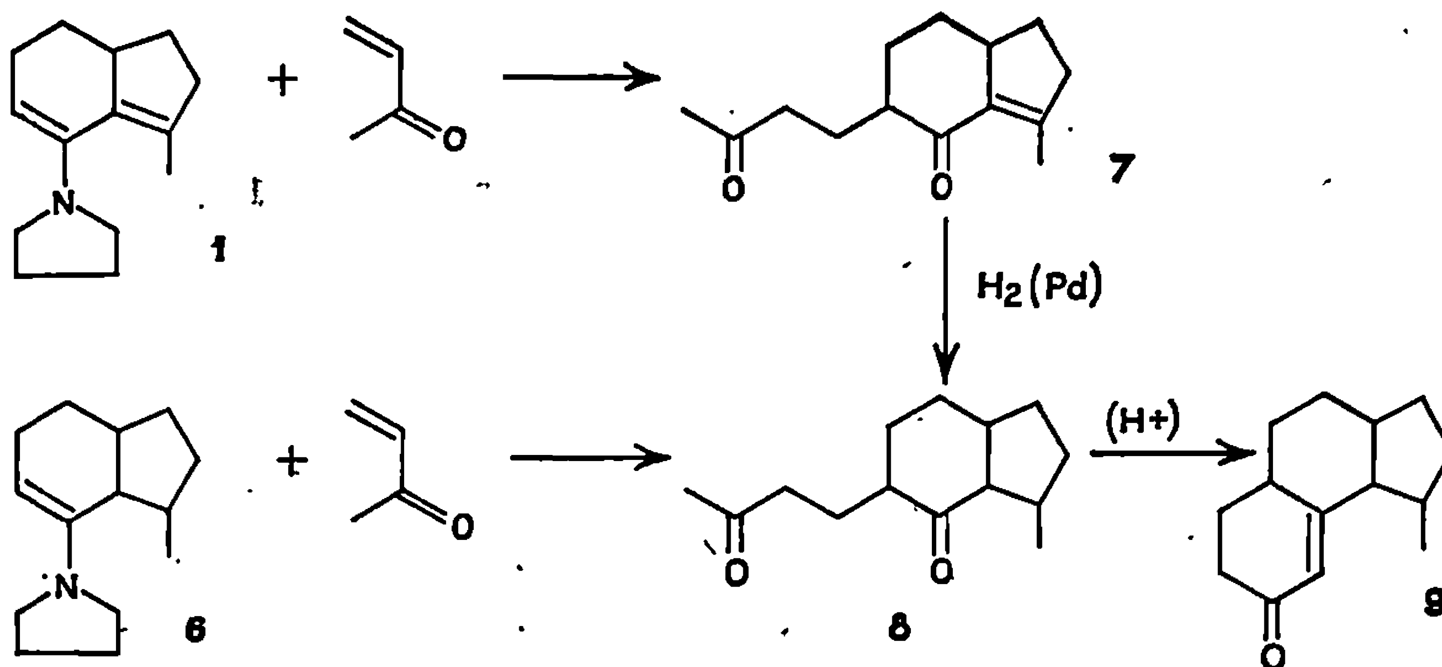
liaison, conduisant à une structure « *épiconjuguée* » anormale. C'est en effet cette structure que nous avons obtenue dans les six cas examinés (tableau I).

TABLEAU I.

Formule.	N°	Rdt (%).	δH_A (10^{-6})	Triplet (Hz).	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1}).
R = H	1	94	4,59	(3,8)	1601
R = CH_3	2	77	4,58	(3,9)	1605
cis et *trans*..........	3 *a*	69	4,58	(4,2)	1606
	3 *b*		4,63 (*)	(4,5)	
R = H	4	–	4,58	(4)	1596
R = CH_3	5	73	4,57	(3,9)	1598

(*) Isomère le moins abondant. Structure exacte non attribuée.

Nous avons démontré la structure de ces diénamines directement pour le premier terme 1 et par comparaison des propriétés spectroscopiques et chimiques pour les suivants.



1° *Structure de la diénamine* 1 ($\Delta^{(3-9),(4-5)}$-*méthyl*-3 *pyrrolidino*-4 *hydrindane*, $C_{14}H_{21}N$). — Nous avons condensé cette diénamine avec la méthylvinyl-cétone. La dicétone 7 formée est hydrogénée 8 puis cyclisée 9. La même cétone 9 a été synthétisée par ailleurs à partir de l'énamine d'hydrindanone 6 [13] par la même méthode, non ambiguë pour une cyclo-

hexanone ([14]). Les échantillons de 9 préparés par les deux voies ont été identifiés par C. P. P. V. (sur phase polaire et non polaire) et par spectroscopie.

2° *Structure des diénamines suivantes.* — Le spectre de R. M. N. de 1 présente pour le proton oléfinique un triplet caractéristique en position et en couplage (les couplages avec les deux hydrogènes voisins étant ici fortuitement égaux). Il est à noter que ce même triplet (4,0 Hz) se retrouve ([13]) pour des énamines 6 à 4,24 et $4{,}31 \cdot 10^{-6}$. Ce détail confirme la structure établie pour 1.

Enfin, l'analogie de comportement, que nous examinerons maintenant, de ces diénamines avec les cétones éthyléniques, ne laisse pas de doute sur l'analogie de leur structure épiconjuguée.

B. Obtention des ε-dicétones du type (butanone-3')-5 $\Delta^{(3\text{-}9)}$-hydrindénone-4. — Nous avons étudié la condensation des diénamines 1, 2, 3 et 5 avec des cétones éthyléniques diversement substituées : méthylvinylcétone 10, méthylisopropénylcétone 11, éthylvinylcétone 12, pentène-3 one-2 13 et oxyde de mésityle 14. Le tableau II montre la grande importance de l'encombrement stérique de la double liaison de la cétone éthylénique sur le rendement de la réaction.

Tableau II.

Formule.	N°	R.	Origine.	Rdt (%).
[formule]	16	R = H	1 + 10	77
	17	R = CH_3	2 + 10	75
[formule]	18	R = H	5 + 10	85
	19	R = CH_3	3 + 10	60
[formule]	20	R = H	1 + 12	78
	21	R = CH_3	2 + 12	78
[formule]	22	R = H	1 + 11	58
	23	R = CH_3	2 + 11	65
[formule]	24	R = H	1 + 13	40
	25	R = CH_3	1 + 14	0

Les spectres infrarouges, ultraviolets et R. M. N. confirment les structures indiquées. En particulier, les spectres ultraviolets sont presque identiques à ceux de l'hydrindénone de départ (sauf l'épaulement qui apparaît vers 300 mμ, dû à la bande R du carbonyle saturé). Les spectres de R. M. N. permettent de plus l'étude de la stéréochimie de la réaction sur laquelle nous reviendrons lors de l'étude de la cyclisation de ces dicétones par la potasse.

Cette cyclisation constitue la voie d'accès au squelette stéroïde, voie d'accès rendue possible par la structure épiconjuguée exceptionnelle des diénamines des $\Delta^{(3-9)}$-hydrindénones.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) Avec la collaboration de Mme H. Guiguen.

(2) J. Wiemann, M. R. Monot et J. Gardan, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1729; J. Wiemann et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1454 et 1964, p. 2545; J. Wiemann et M. L. Bouguerra, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 35.

(3) J. Wiemann et F. Weisbuch, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1486; F. Weisbuch, *Thèse*, Paris, 1966 et *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1234.

(4) M. Micinic, E. Touboul et F. Weisbuch, Travail inédit.

(5) M. F. Guérin et F. Weisbuch, Travail inédit.

(6) G. Stork et H. K. Landesman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5128; J. Szmuszkowicz, *Adv. in Org. Chem.*, 3, 1963, p. 1 et réf. citées.

(7) M. E. Herr et F. W. Heyl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, p. 1918.

(8) G. Stork et G. Birnbaum, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 1313.

(9) G. Opitz et W. Mers, *Ann.*, 652, 1962, p. 139.

(10) J. L. Jonhson, M. E. Herr et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1955, p. 430.

(11) L. Velluz, G. Nomine et coll., *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 127.

(12) N. J. Leonard et W. J. Musliner, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 639.

(13) F. Weisbuch, D. Dana et J. Wiemann, Communication orale aux Journées de la Société chimique de France, Orsay, septembre 1967.

(14) G. Stork, A. Brizzolara et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'ouverture des dialcoylgermacyclopentanols : Synthèse de nouveaux composés γ-éthyléniques du germanium.* Note (*) de

MM. **Pierre Mazerolles** et **Georges Manuel**, présentée par M. Henri Normant.

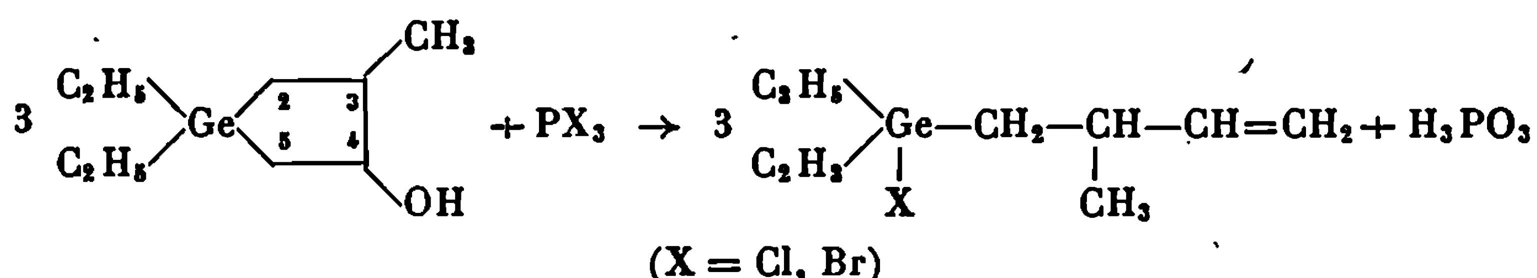
L'action des trihalogénures de phosphore, du chlorure de tosyle, de l'oxychlorure de phosphore et des acides protoniques sur les dialcoylgermacyclopentanols conduit, au terme d'une réaction qui s'effectue avec clivage d'une liaison germanium-carbone intracyclique et élimination du groupe hydroxyle, à des composés γ-éthyléniques linéaires du germanium.

La présence d'une liaison Ge—X ou Ge—O confère à ces dérivés une grande réactivité chimique.

Les dialcoyl-1.1 germa-1 cyclopentanols étudiés sont préparés par hydroboration suivie d'hydrolyse alcaline des dialcoyl-1.1 germa-1 cyclopentènes-3 ([1]). Le mode de préparation de ces alcools met en évidence leur grande stabilité vis-à-vis des réactifs nucléophiles. Ces composés sont également stables thermiquement et peuvent être distillés sans décomposition.

Par contre, on observe des réactions exothermiques et quantitatives quand on traite les germacyclopentanols par de nombreux composés halogénés ou acides. Dans tous les cas étudiés, on obtient des dérivés γ-éthyléniques linéaires résultant de l'ouverture du cycle et du départ du groupement hydroxyle.

1. Action des trihalogénures de phosphore sur le diéthyl-1.1 germa-1 méthyl-3 cyclopentanol-4. — Ces composés du phosphore ont été utilisés pour préparer les alcoylgermanes éthyléniques par déshydratation des alcools correspondants ([2]). Pour les germacyclopentanols, nous obtenons, au terme d'une réaction exothermique, un dérivé γ-éthylénique linéaire :



(X = Cl, Br)

La structure du composé germanié est démontrée sans ambiguïté : la spectrométrie de R. M. N. révèle, dans la molécule, la présence des trois protons éthyléniques et indique, en particulier, qu'il y a rupture de la liaison Ge—C_5 et non Ge—C_2. La spectrométrie infrarouge confirme l'absence du groupement —OH et la présence d'une double liaison éthylénique en bout de chaîne (bandes à 3 090 et 1635 cm^{-1}). Enfin, la réduction de l'halogénure par l'hydrure de lithium-aluminium en hydrure

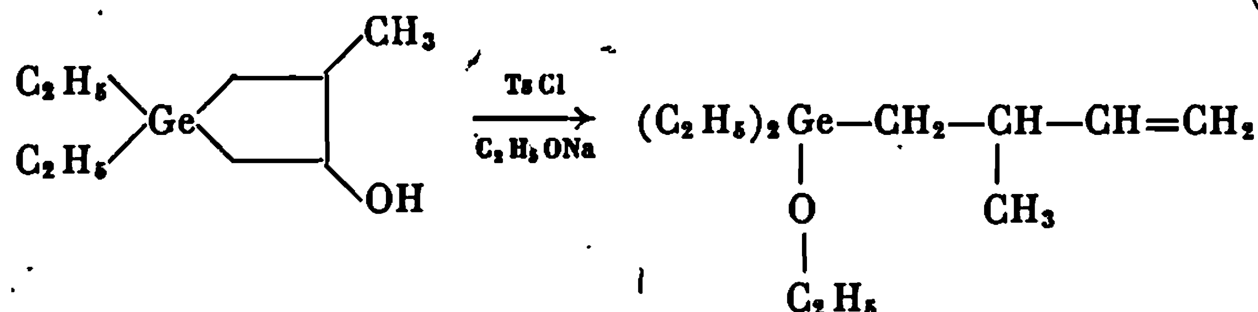


$$(C_2H_5)_2(H)GeCH_2CH(CH_3)CH=CH_2$$

implique la présence initiale d'une liaison Ge—X.

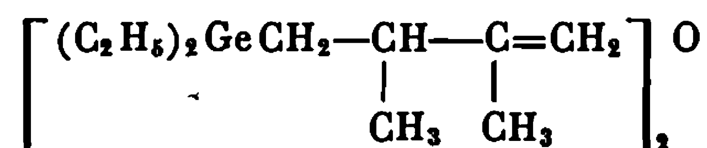
2. ACTION DU CHLORURE DE TOSYLE SUR LE DIÉTHYL-1.1 GERMA-1 MÉTHYL-3 CYCLOPENTANOL-4. — Les tosylates des cycloalcanols réagissent sur les alcoolates et conduisent par élimination *trans* à des composés cycléniques ([3]).

En traitant le diéthyl-1.1 germa-1 méthyl-3 cyclopentanol-4 par le chlorure de tosyle en présence de pyridine, puis par l'éthylate de sodium, nous obtenons le diéthyléthoxygermyl-4 méthyl-3 butène-1 :



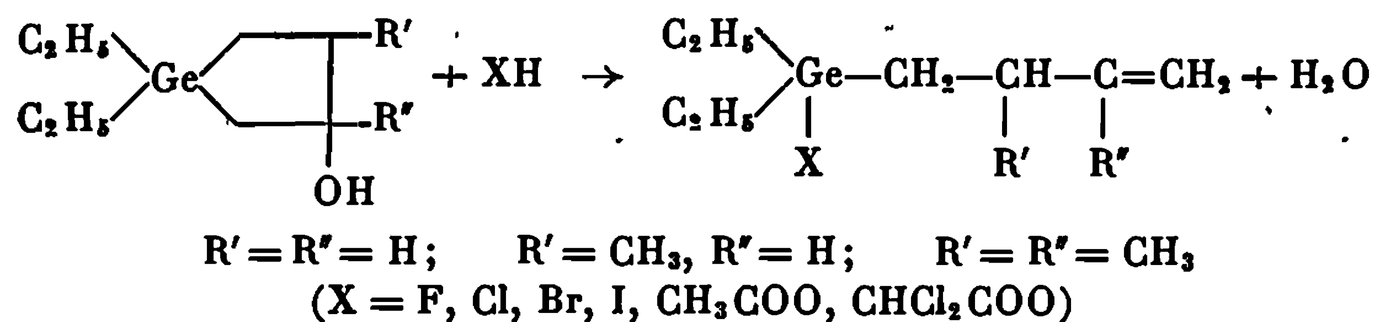
Par réduction de cet oxyde, on retrouve l'hydrure précédent.

3. ACTION DE L'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE SUR LE DIÉTHYL-1.1 GERMA-1 DIMÉTHYL-3.4 CYCLOPENTANOL-4. — La déshydratation de cet alcool tertiaire cyclique du germanium par l'oxychlorure de phosphore en milieu pyridinique conduit, après hydrolyse, à l'oxyde



Nous n'avons jamais obtenu, à l'aide de ces différents agents de déshydratation, ni les dialcoylgermacyclopentènes-3 de départ, ni les dialcoylgermacyclopentènes-2.

4. ACTION DES ACIDES PROTONIQUES. — Nous avons constaté que les acides protoniques forts provoquent, au terme d'une réaction exothermique et quantitative, l'ouverture du cycle des diéthylgermacyclopentanols et conduisent, dans tous les cas, à la formation de composés éthyléniques linéaires :

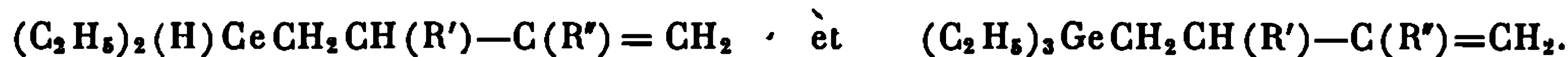


$R' = R'' = H$; $R' = CH_3$, $R'' = H$; $R' = R'' = CH_3$

($X = F$, Cl, Br, I, CH_3COO, $CHCl_2COO$)

On utilise, en grand excès, les acides fluorhydrique à 40 %, chlorhydrique fumant, bromhydrique à 40 %, iodhydrique à 57 %, dichloracétique pur. L'acide acétique réagit également mais la réaction nécessite un chauffage prolongé à 130°.

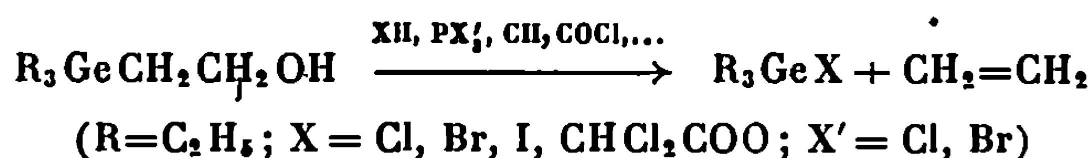
La réduction par l'hydrure de lithium-aluminium et l'alcoylation de ces composés par les organomagnésiens permet respectivement la synthèse des dérivés



$(C_2H_5)_2(H)GeCH_2CH(R')—C(R'') = CH_2$ et $(C_2H_5)_3GeCH_2CH(R')—C(R'')=CH_2$.

Nous retrouvons ainsi, pour R' = R'' = H, le triéthylgermyl-4 butène-1 que nous avons obtenu par ailleurs ([4]).

La réaction d'ouverture du cycle des dialcoylgermacyclopentanols conduisant à des composés linéaires γ-éthyléniques du germanium est à rapprocher des réactions de β-élimination que nous avons observées dans le cas du triéthylgermyléthanol. Cet alcool ([5]), dont nous avons vérifié la stabilité vis-à-vis des réactifs nucléophiles, se décompose au contact des acides et halogénures d'acides, minéraux et organiques, avec libération d'éthylène :



$$R_3GeCH_2CH_2OH \xrightarrow{XH,\ PX'_3,\ ClH,\ COCl,\ldots} R_3GeX + CH_2{=}CH_2$$

$$(R = C_2H_5;\ X = Cl,\ Br,\ I,\ CHCl_2COO;\ X' = Cl,\ Br)$$

Cet « effet β », étudié en détail pour les composés linéaires du silicium β-hydroxylés [([6]), ([7]), ([8])], se manifeste donc également pour les composés β-hydroxylés du germanium, linéaires et cycliques.

Les constantes physiques des nouveaux composés organogermaniques sont rassemblés dans le tableau ci-dessous; les résultats de l'analyse pondérale (carbone, hydrogène, halogène) sont en très bon accord avec les formules indiquées.

TABLEAU.

	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.
$(C_2H_5)_2(H)GeCH_2CH_2CH{=}CH_2$	160/760	1,4562	1,0088
$(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2CH_2CH{=}CH_2$	100/19	1,4742	1,1400
$(C_2H_5)_2(Br)GeCH_2CH_2CH{=}CH_2$	114/21	1,4951	1,3384
$(C_2H_5)_2(I)GeCH_2CH_2CH{=}CH_2$	116/19	1,5288	1,5130
$(C_2H_5)_2(H)GeCH_2CH(CH_3)CH{=}CH_2$	68/20	1,4548	0,9906
$(C_2H_5)_2(F)GeCH_2CH(CH_3)CH{=}CH_2$	80/18	1,4502	1,0951
$(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2CH(CH_3)CH{=}CH_2$	98/15	1,4739	1,1138
$(C_2H_5)_2(Br)GeCH_2CH(CH_3)CH{=}CH_2$	84/2	1,4936	1,3062
$(C_2H_5)_2(I)GeCH_2CH(CH_3)CH{=}CH_2$	114/17	1,5202	1,4278
$(C_2H_5)_2Ge(OCOCH_3){-}CH_2{-}CH(CH_3)CH{=}CH_2$	104/10	1,4617	1,0885
$(C_2H_5)_2Ge(OCOCHCl_2){-}CH_2{-}CH(CH_3)CH{=}CH_2$	168/23	1,4793	1,2460
$(C_2H_5)_2Ge(OC_2H_5){-}CH_2{-}CH(CH_3)CH{=}CH_2$	90/10	1,4544	1,0235
$(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2{-}CH(CH_3)C(CH_3){=}CH_2$	119/24	1,4474	1,1096
$(C_2H_5)_2(Br)GeCH_2{-}CH(CH_3)C(CH_3){=}CH_2$	130/23	1,4963	1,2841
$(C_2H_5)_2(I)GeCH_2{-}CH(CH_3)C(CH_3){=}CH_2$	150/17	1,5264	1,4456
$[(C_2H_5)_2Ge{-}CH_2{-}CH(CH_3)C(CH_3){=}CH_2]_2O$	147/2	1,4810	1,0834

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 623.
(2) D. A. Nicholson et A. L. Allred, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1751.
(3) H. C. Brown et Z. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2544.
(4) P. Mazerolles, M. Lesbre et S. Marre, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4134.
(5) M. Lesbre, J. Satgé et M. Massol, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2842.
(6) L. H. Sommer, D. L. Bailey et F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2869.
(7) J. R. Gold, L. H. Sommer et F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2874.
(8) R. A. Miller, *Thèse*, 1957, The Pennsylvania State University.

(*Laboratoire des Organométalliques, E. R. A. des Organogermanes, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des organomagnésiens dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Céténimination et alcoylation des nitriles.* Note (*) de MM. **Jean-François Fauvarque, Brahim Meklati** et **Chenault Dearing**, présentée par M. Henri Normant.

Les magnésiens dissous dans HMPT provoquent de façon dominante la céténimination des nitriles portant un hydrogène mobile. La réaction est lente et s'accompagne d'une condensation de type Claisen. Les céténiminates de magnésium peuvent être alcoylés au fur et à mesure de leur formation.

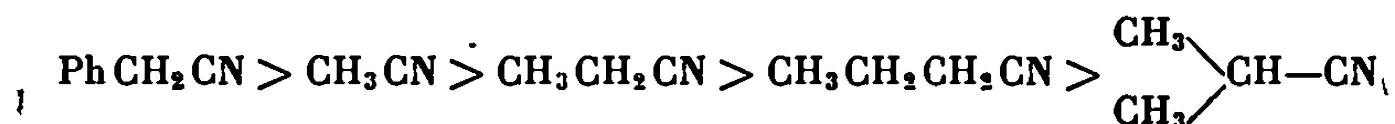
Nous avions montré que HMPT oriente la réaction des magnésiens sur les cétones vers l'énolisation [(1), (2)]. Une réaction de déprotonation analogue existe avec les nitriles, c'est la céténimination. La réaction correspondant à l'addition des magnésiens sur les cétones est la cétimination. L'hydrolyse des cétiminates de magnésium fournit des cétones (réaction de Blaise).

La compétition entre addition et déprotonation a été étudiée dans Et_2O (3) et dans les amines tertiaires Et_2NPh et Et_3N (4). On peut retenir de ces études les observations suivantes :

— L'encombrement stérique n'a pas d'influence sur l'orientation de la réaction.

— Les principaux facteurs qui orientent la réaction vers la céténimination sont :

1° La structure du nitrile : car tout facteur qui diminue l'acidité de l'hydrogène mobile diminue la déprotonation. La facilité de déprotonation décroît donc dans l'ordre :



$$PhCH_2CN > CH_3CN > CH_3CH_2CN > CH_3CH_2CH_2CN > (CH_3)_2CH{-}CN$$

2° La basicité du solvant : La déprotonation croît avec la basicité du solvant.

Le tableau I suivant montre que HMPT permet d'orienter la réaction des magnésiens aliphatiques vers une déprotonation totale.

La lenteur de la déprotonation des nitriles (sauf pour le phénylacétonitrile) contraste avec la rapidité de celle des cétones. Aussi le céténiminate formé a-t-il la possibilité de réagir avec le nitrile libre présent (condensation de type Claisen) pour former après hydrolyse un β-cétonitrile. L'importance de cette condensation contraste avec son absence dans le cas des cétones. Cette réaction peut servir à la préparation de β-cétonitriles. Ces résultats sont en accord avec les mécanismes adoptés dans

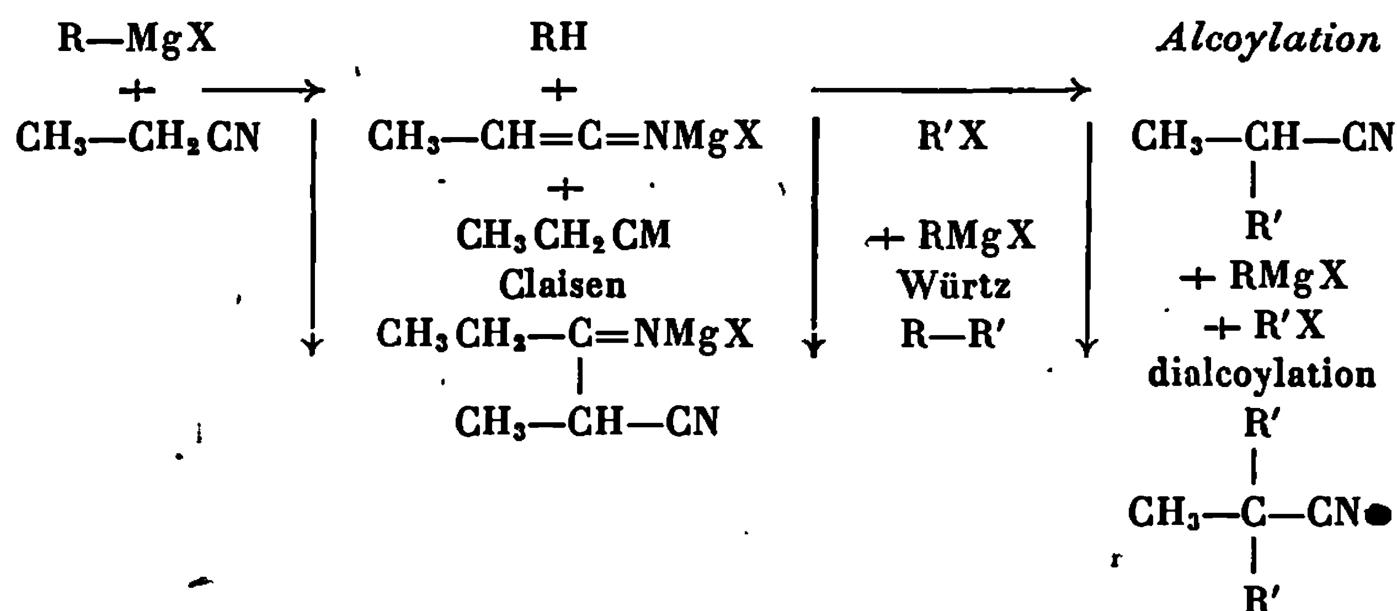
TABLEAU I.

Magnésien.	Solvant.	Temps.	Nitrile.	% déprotonation ([a]).	% Blaise ([b]).
BuMgBr	Et_2O	35	CH_3CH_2CN	6	68
PrMgBr	Et_2NPh	70	»	18 en 1 h	70
PrMgBr	Et_3N	70	»	72 »	10
BuMgBr	HMPT	80	»	40 en 2 h 30 mn	8 ([c])
»	»	100	»	95 en 3 h	Tr. ([c])
»	»	100	$CH_3CH_2CH_2CN$	90 »	» ([c])
»	»	100	*i*-PrCN	90 »	» ([c])
»	»	80	$PhCH_2CN$	100 ([d])	»

([a]) Déprotonation mesurée par le volume d'hydrocarbures dégagés.
([b]) Pourcentages obtenus après hydrolyse et dosage par C. P. V.
([c]) Pourcentage de réaction de Claisen toujours supérieur à 50 % dépend de la vitesse d'addition du nitrile au magnésien.
([d]) Dégagement immédiat de butane. Pas de réaction de Claisen.

notre laboratoire pour les réactions des magnésiens : Addition par attaque du groupe C≡N sur le magnésium solvaté, attaque d'autant plus difficile que le solvant est moins facilement déplacé; déprotonation par attaque nucléophile directe du carbanion virtuel sur l'hydrogène mobile, attaque moins sensible à la solvatation du magnésium.

Comme nous l'avions fait avec les cétones [(1), (2)], nous avons mis à profit la réaction de déprotonation pour réaliser l'alcoylation des nitriles. En raison de la facilité de la réaction de condensation il nous a fallu capter par un agent alcoylant le céténiminate au moment de sa formation.



Nous ajoutons lentement le mélange de nitrile et d'agent alcoylant au magnésien. Nous évitons ainsi la réaction de Claisen. L'orientation entre les réactions de Würtz et d'alcoylation dépend de la vitesse relative des deux réactions. Il est possible de choisir la température et le type d'agent alcoylant de telle façon que l'alcoylation domine. La quantité d'agent alcoylant et de magnésien consommée par la réaction de Würtz peut être compensée par l'utilisation d'un excès de ces réactifs. Au-delà d'un certain excès, la polyalcoylation devient importante. La réaction est poursuivie jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux (2 à 3 h). Le tableau II montre les résultats obtenus avec des halogénures d'éthyle.

TABLEAU II.

Alcoylation des nitriles dans HMPT.

$PhCH_2CN$.		80°C.		% Rec.	Monoalc.	Dialc.	Tot.
EtI	2,5 équiv	BuMgBr	1 équiv	Env. 1	80	2	83
Et_2SO_4	1,5 »	Bu MgBr	1 »	6	51	14	71
CH_3CH_2CN.		85°C.					
EtI	1,5 équiv	*i*-Pr MgCl	1 »	8	60	8	76
EtOTs	1,5 »	»	1 »	4	64	17	85
EtBr	1,5 »	»	1,5 »	0	62	20	82
EtI	2,5 »	»	2,0 »	0	6	81	87
		100°C.					
EtOTs	1,5 »	*i*-Pr MgCl	1 »	3	45	30	78
$CH_3CH_2CH_2CN$.		85°C.					
EtOTs	1,5 équiv	*i*-Pr MgCl	1,5 équiv	4	75	–	79
Et_2SO_4	1,5 »	»	1,5 »	–	56	22	78
EtI	1,5 »	»	1,5 »	7	55	21	83
		100°C.					
EtOTs	1,5 »	*i*-Pr MgCl	1 »	30	50	–	80
$(CH_3)_2CHCN$.		85°C.					
EtOTs	1,5 équiv	*i*-Pr MgCl	1,5 équiv	31	48	–	79
		100°C.					
EtOTs	1,5 »	*i*-Pr MgCl	1,5 »	26	74	–	100

Les pourcentages sont déterminés de la façon suivante : Hydrolyse acide du milieu réactionnel, entraînement à la vapeur d'eau, extraction à l'éther des produits entraînés, évaporation de l'éther, dosage par C. P. V. après étalonnage. Les produits sont séparés par distillation à la bande tournante. Les constantes physiques des produits obtenus sont conformes aux données de la littérature, les microanalyses sont bonnes.

Dans le cas du phénylacétonitrile le meilleur agent alcoylant est l'iodure, probablement parce que l'hétérogénéité du milieu empêche les réactions de transcéténimination conduisant à la polyalcoylation. Dans le cas du propionitrile la réaction peut être orientée, soit vers la monoalcoylation, soit vers la dialcoylation en modifiant les proportions des réactifs. Comme dans le cas du butyronitrile, l'alcoylation est meilleure à température pas trop élevée où la réaction de Würtz n'est pas encore très gênante. Dans le cas de l'isobutyronitrile moins facilement déprotoné, l'alcoylation est meilleure à température plus élevée, à condition de compenser par un excès suffisant la quantité de réactifs consommée par la réaction de Würtz.

Dans tous les cas il est possible d'obtenir une alcoylation avec des rendements très convenables. Les tosylates et les iodures sont souvent les meilleurs agents alcoylants. Par suite de la nécessité de déterminer les conditions optimales pour chaque alcoylation, cette méthode est un peu

plus délicate à mettre en œuvre que dans le cas des cétones. Elle nous semble cependant posséder un intérêt réel pour la synthèse.

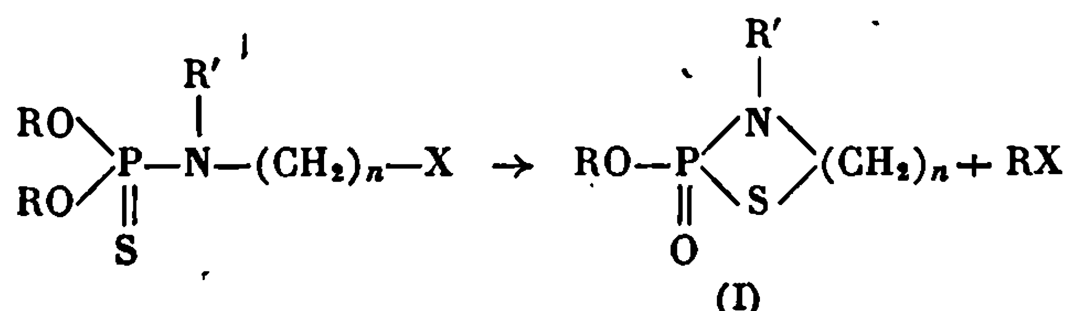
(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) J. Fauvarque et J. F. Fauvarque, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 488.
(2) J. Fauvarque et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (sous presse).
(3) A. Bruylants et R. Foguenna, *Bull. Soc. chim. Belge*, 62, 1953, p. 264.
(4) J. Rabesiaka, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au C. N. R. S.,
24, *rue Lhomond*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des ω-halogéno-alkyl thiophosphonamides. Préparation d'alkyl ou d'aryl-2 oxo-2 thiazaphospholanes et oxo-2 thiazaphosphorinanes.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier** et **Philippe Savignac**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons récemment montré [(1), (2)] que les ω-halogéno-alkyl thiophosphoramides subissent une cyclisation intramoléculaire et donnent des thioesters amides cycliques (I).

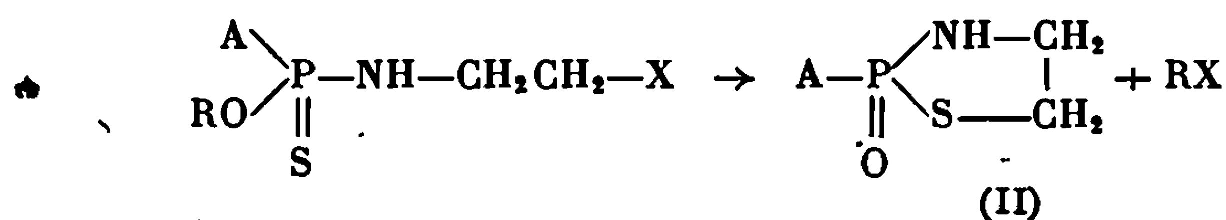


Dans tous les cas étudiés, nous avons observé que les phosphoramides ω-bromés conduisent facilement aux hétérocycles (I) contrairement aux phosphoramides ω-chlorés.

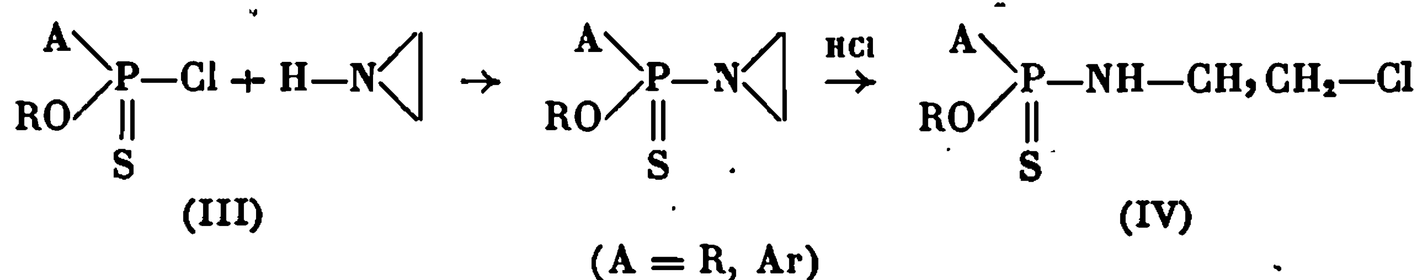
Il paraissait intéressant d'étudier le comportement d'amides ω-halogénés dérivés de l'acide thiophosphonique dans lesquels le pouvoir nuléophile du soufre se trouve exalté.

Burn et Cadogan [(3), (4)] ont en effet observé une plus grande réactivité du soufre dans les thiophosphonates que dans les thiophosphates. Ainsi, les composés halogénés agissent plus facilement sur les dérivés de l'acide thiophosphonique que sur les dérivés correspondants de l'acide thiophosphorique. Les substituants liés au phosphore contribuent à accroître le pouvoir nucléophile du soufre.

Les thiophosphonamides β-chlorés et β-bromés conduisent rapidement et dans des conditions identiques à une réaction de cyclisation,



Les thiophosphonamides β-chlorés donnent les meilleurs résultats et s'obtiennent plus aisément. On les prépare par condensation de l'éthylèneimine sur un alkyl ou aryl thiochlorophosphonate (III), suivie d'ouverture du cycle par l'acide chlorhydrique,



Cette réaction est plus avantageuse pour l'obtention de (IV) que l'action directe d'une amine β-halogénée sur le chlorure d'acide, par suite de la faible réactivité de celui-ci et de la particulière instabilité de l'amine.

TABLEAU I.

	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	P (%) Calc.	P (%) Tr.
CH_3, n-C_3H_7O >P(=S)—N◁	84,5	57-58/0,05	1,4990	17,30	17,17
C_6H_5, n-C_3H_7O >P(=S)—N◁	90	117-118/0,05	1,5625	12,88	12,86

Les alkyl ou aryl-2 oxo-2 thiazaphospholane-1.3.2 (II) sont extrêmement sensibles à l'action de l'eau; après isolement, ils ont été transformés par hydrolyse en sels internes (V) stables, décrits dans le tableau II,

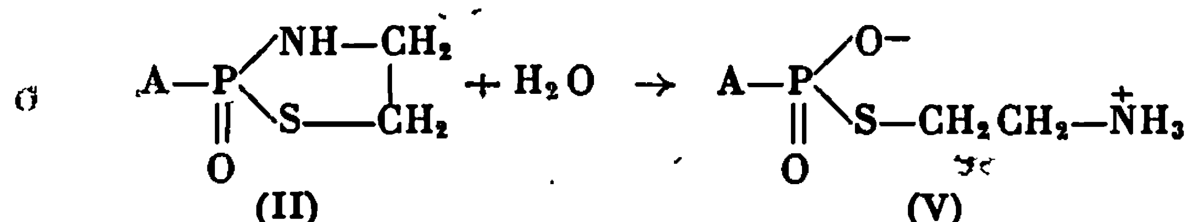
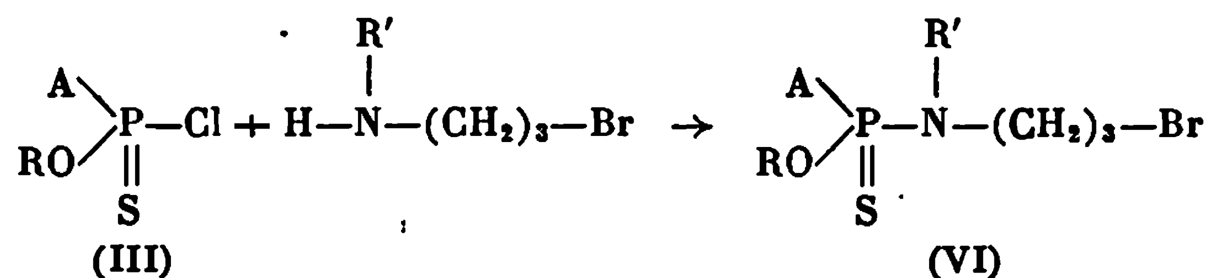


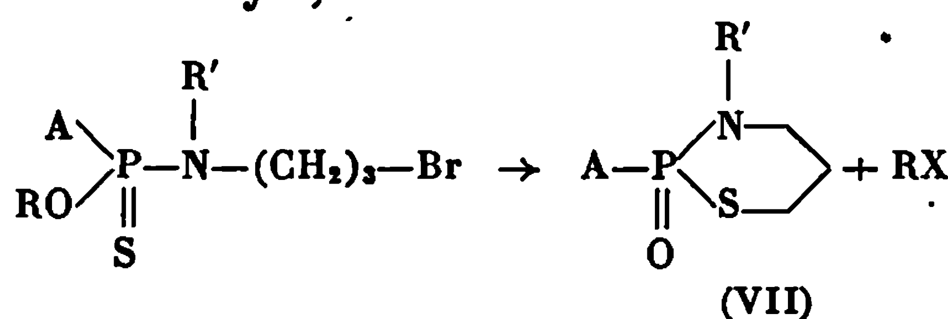
TABLEAU II.

	Rdt (%).	F (°C).	P (%) Calc.	P (%) Tr.
CH_3—P(=O)(O⁻)—S—CH_2CH_2—$\overset{+}{N}H_3$	65	190	19,98	19,63
C_6H_5—P(=O)(O⁻)—S—CH_2CH_2—$\overset{+}{N}H_3$	70	260	14,30	14,01

Avec les amines γ-bromées, plus stables, nous pouvons effectuer la condensation directe sur le chlorure d'acide (III),



Le composé (VI) se cyclise rapidement; la réaction est suivie par dégagement d'halogénure d'alkyle,



Dans le tableau III figurent les résultats obtenus.

TABLEAU III.

	Rdt (%).	F (°C) ou É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	P (%). Calc.	P (%). tr.
$CH_3-P(=O)$ cycle (NH, S)	65	86–88	–	20,62	20,12
$C_6H_5-P(=O)$ cycle (NH, S)	80	109–110	–	14,55	13,67
$C_6H_5-P(=O)$ cycle (N–C_2H_5, S)	60	167–170/0,02	1,5880	–	–

Le méthyl-2 oxo-2 thiazaphosphorinane-1.3.2, très sensible à l'eau, conduit au sel interne. F 198°C.

Les études physicochimiques infrarouge et R. M. N. ont confirmé la structure de ces composés.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) P. SAVIGNAC, THUONG NGUYEN THANH et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1791.

(2) P. SAVIGNAC, THUONG NGUYEN THANH et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 183.

(3) A. J. BURN et J. I. G. CADOGAN, *J. Chem. Soc.* (London), 1961, p. 5532.

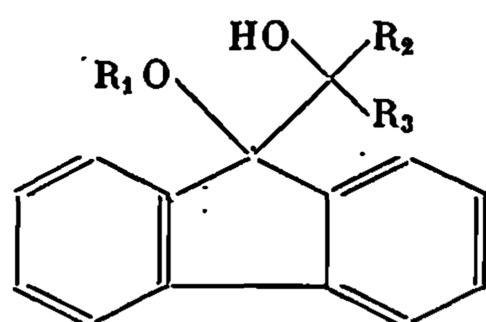
(4) J. I. G. CADOGAN, *J. Chem. Soc.* (London), 1961, p. 3067.

(*C. N. R. S., Centre Marcel Delépine, Chimie organique du Phosphore, D. R. M. E., 45-Orléans-la-Source, Loiret.*)

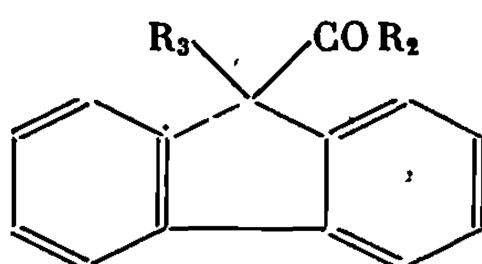
CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de l'agent acide sur la transposition pinacolique de fluorényl-9 carbinols.* Note (*) de M. **Robert Perz** et Mlle **Jacqueline Boyer**, transmise par M. Max Mousseron.

L'influence de l'agent acide sur cette transposition est observée. On montre qu'elle ne peut être expliquée, pour les fluorényl-9 carbinols, par une transposition concomitante de cétone en cétone.

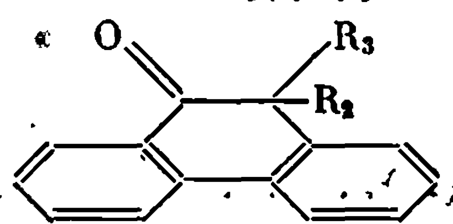
L'influence de la nature de l'agent acide sur la transposition pinacolique a été souvent signalée. Bergmann ([1]) indique que l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphényl carbinol (I *a*) conduit, dans le chlorure d'acétyle, au phényl-9 benzoyl-9 fluorène (II *a*) et, dans l'acide sulfurique, à la diphényl-10.10 phénanthrone-9 (III *a*). Il attribue ceci au fait que (II *a*) peut être transposé en (III *a*) dans l'acide sulfurique : il y aurait, donc, dans les deux cas, une formation préférentielle d'un fluorényl-9 carbonium au lieu d'un diphényl fluorényl-9 méthylearbonium.



(I)



(II)



(III)

(*a*) $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = C_6H_5$.
(*b*) $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = C_6H_5$.
(*c*) $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = CH_3$.
(*d*) $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = CH_3$.
(*e*) $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = C_2H_5$.
(*f*) $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = C_6H_5$.
(*g*) $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$, $R_3 = C_6H_5$.

La transposition des fluorényl-9 cétones (II) en phénanthrones-9 gem disubstituées (III) étant réalisable [([2]), ([3])], on pouvait se demander si elle se produirait dans les conditions de transpositions des carbinols (I) et si l'hypothèse de Bergmann avait un caractère de généralité. Connaissant déjà la transposition de ces composés dans l'acide sulfurique concentré [([3]), ([4])], nous les avons soumis à l'action du chlorure d'acétyle, du chlorure stannique et du chlorure d'aluminium. Nous avons également étudié l'influence de ces agents sur le phényl-9 benzoyl-9 fluorène. Nos résultats sont indiqués dans le tableau I.

L'examen du tableau fait apparaître :

1° Une réactivité moins grande des méthoxycarbinols relativement aux glycols correspondants, vis-à-vis du chlorure d'aluminium.

TABLEAU I.

Composé transposé.	Conditions de transposition. Agent acide.	Solvant.	θ°.	Temps.	Résultats. (I).	(II).	(III).
(I *a*)........	CH_3COCl	Benzène	Reflux	24 h	–	60	25
(I *b*)........	»	»	»	»	–	–	85
(II *a*).......	»	»	»	»	–	97	–
(I *a*)........	Cl_4Sn	Benzène	7	15 mn	–	35	40
(I *b*)........	»	»	»	»	–	20	70
(II *a*).......	»	»	»	»	–	95	–
(I *a*)........	Cl_3Al	Xylène	—13	15 mn	75	–	10
	»	»	0	»	–	25	60
	»	»	25	»	–	20	65
(I *b*)........	»	»	—13	»	95	–	–
	»	»	0	»	75	–	7
	»	»	25	»	10	10	65
(II *a*).......	»	»	25	»	–	99	–
(I *c*)........	Cl_4Sn	Benzène	7	15 mn	35	45	–
(I *d*)........	»	»	»	»	40	43	–
(I *c*)........	Cl_3Al	Xylène	—10	15 mn	95	–	–
(I *d*)........	Cl_3Al	Xylène	—13	15 mn	95	–	–
	»	»	0	»	95	–	–
	»	»	25	»	93	Traces	–
(I *e*)........	Cl_4Sn	Benzène	7	15 mn	–	70	–
	Cl_3Al	Xylène	—10	»	90	Traces	–
	»	»	0	»	80	15	–
(I *f*)........	Cl_4Sn	Benzène	7	15 mn	–	65	8
	Cl_3Al	Xylène	25	»	99	–	–
(I *g*)........	Cl_4Sn	Benzène	7	15 mn	–	80	–
	Cl_4Al	Xylène	25	»	99	–	–

2° Un comportement très différent de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphényl carbinol (I *a*) et de son monoéther (I *b*) vis-à-vis du chlorure d'acétyle [ceci supposerait, d'après l'hypothèse de Bergmann, que cet agent est susceptible de transformer (II *a*) en (III *a*) seulement lorsque cette cétone dérive du monoéther (I *b*), ce qui nous paraît peu vraisemblable].

3° La grande stabilité du phényl-9 benzoyl-9 fluorène (II *a*) dans les conditions de formation de la diphényl-10.10 phénanthrone-9 (III *a*) à partir des carbinols correspondants (I *a*) ou (I *b*).

Bien que ces deux dernières remarques soient en contradiction avec l'hypothèse de Bergmann, nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible qu'un même intermédiaire puisse, soit conduire à (II), soit évoluer suivant les conditions acides et donner (III). Pour essayer de le mettre

TABLEAU II.

(I).	λ_{max} (m μ) (log ε).		
(I a).....	262 (4,36)	284 (4,12)	–
	315*	480 (3,35)	–
(I b).....	270 (4,43)	288*	–
	355 (4,05)	405 (3,72)**	–
	485 (3,69)	–	–
(I c).....	276 (4,33)	–	–
(I d).....	276 (4,39)	–	–
(I e).....	276 (4,33)	–	–
(I f).....	262 (4,37)	280*	500 (3,93)
(I g).....	262 (4,31)	280*	315*
	490 (3,15)	–	–

	Cétones de transposition.			Rdt (%).
(II a)....	284 (4,50)	–	–	5
(III a)...	262 (4,53)	325 (3,93)	480 (3,52)	75
(II a)....	–	–	–	4
(III a)...	–	–	–	65
(II c)....	276 (4,38)	–	–	65
(II c)....	–	–	–	66
(II e)....	278 (4,32)	–	–	90
(II f)....	284 (4,27)	–	–	60
(III f)....	260 (4,45)	320 (4,01)	470 (3,67)	Traces
(II g)....	284 (4,45)	–	–	30
(III g)...	259 (4,45)	320 (4,03)	460 (3,73)	10

* épaulement; ** maximum dont nous n'avons pu établir l'origine.

en évidence, nous avons mesuré les spectres ultraviolets des composés (I), (II), (III) dissous dans l'acide sulfurique concentré (*voir* tableau II). Observés 3 mn après la mise en solution, ces spectres ne présentent pas d'évolution avec le temps.

Les spectres observés pour les cétones (II) et (III) sont ceux des acides conjugués correspondants. Il ressort du tableau II que les spectres des composés (I) sont la superposition de ceux des acides conjugués des cétones (II) et (III) formés au cours de leur transposition pinacolique dans l'acide sulfurique [nous rappelons dans ce tableau les rendements de formation des cétones par cette voie ([4])]. Nous n'avons pas pu mettre en évidence spectrographiquement la présence d'un autre intermédiaire. Tous ces résultats infirment donc l'hypothèse de Bergmann.

La non-évolution avec le temps des spectres de (I) dans l'acide sulfurique, leur similitude avec ceux des produits auxquels ils conduisent par transposition, indiquent que le sens de la réaction doit être déterminé dès le

début au niveau de la formation des carbocations intermédiaires. L'intérêt pratique de cette étude spectrale est de permettre l'analyse des produits de transposition directement à partir de leurs solutions dans l'acide sulfurique.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) E. Bergmann et W. S. Schuchardt, *Ann. Chem.*, 487, 1931, p. 225.

(2) J. Rouzaud, G. Cauquil, A. Mathieu et J. Boyer, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(3) J. Boyer, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Montpellier, 1962.

(4) J. Rouzaud, R. Perz, J. Boyer et G. Cauquil, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 990.

(Laboratoire d'Étude des Intermédiaires réactionnels et des Mécanismes des réactions, Associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-SEPTIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1968

TABLES SEMESTRIELLES

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1968

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Microélectrophorèse en couche mince avec élution continue.* Note (*) de M. Maurice Szylit, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit une technique de microélectrophorèse en couche mince qui permet d'éluer de façon continue les constituants au fur et à mesure de leur séparation électrophorétique. En prenant le bleu de bromophénol comme référence, on présente les résultats obtenus en ce qui concerne le pouvoir de séparation, le rendement et la dilution.

L'électrophorèse de zone en gel d'acrylamide permet d'obtenir d'excellents résultats qualitatifs ([1]). Par contre, les diverses méthodes de dosage sont souvent longues et laborieuses et parfois imprécises, que la quantité de protéine soit évaluée dans le support ou après élution. En effet, la loi

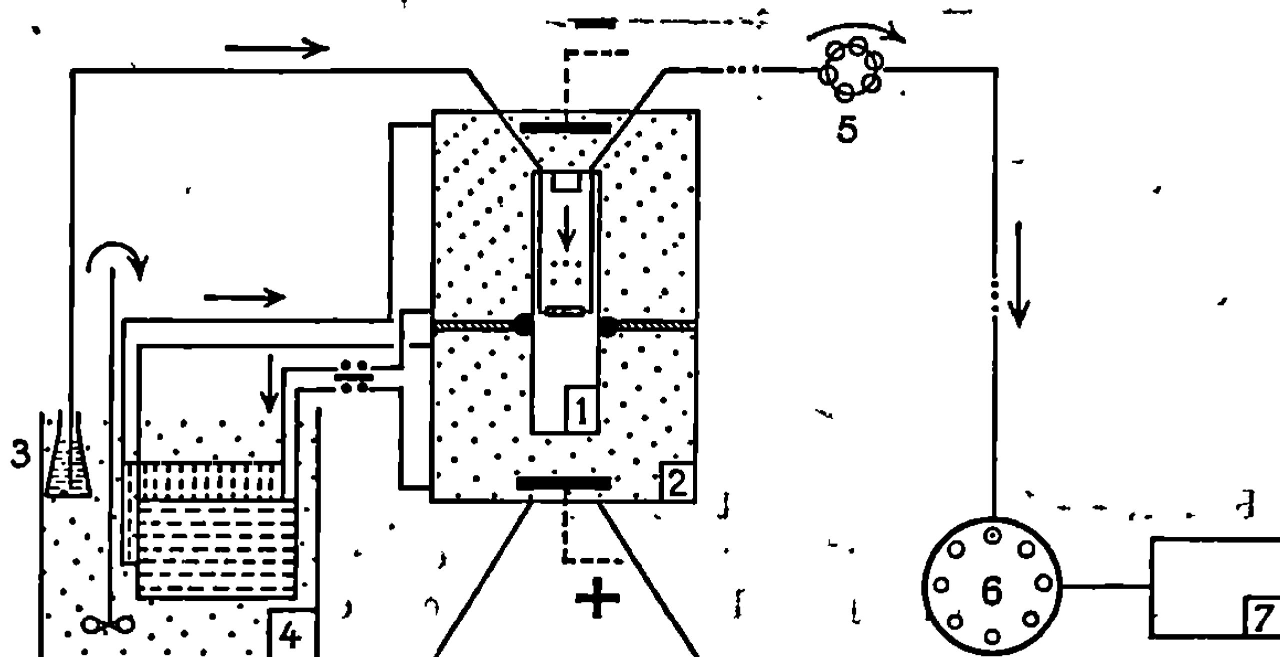


Fig. 1. — Montage de l'électrophorèse avec élution continue.
1, cuve contenant le gel; 2, compartiments à électrolytes; 3, réservoir de solution tampon; 4, bain à température constante; 5, pompe péristaltique; 6, collecteur de fractions; 7, spectrophotomètre.

de Beer n'est applicable que dans un domaine de concentration restreint et chaque protéine réagit différemment avec le colorant ([2]). Lorsque la réaction colorée est spécifique d'une enzyme, la mesure dépend, en outre, de l'épaisseur du gel, du temps d'incubation et des proportions des différents constituants ([3]). Le découpage régulier des gels est très délicat par suite de l'élasticité et de la fragilité du support et les fragments obtenus (1 à 2 mm) sont très grands, compte tenu de la finesse de la séparation électrophorétique. L'élution est une opération de longue durée dont le rendement est

faible et les échantillons recueillis sont très dilués ([4]). Ces deux techniques ne permettent qu'un seul type de dosage par électrophorèse.

Nous décrivons un montage qui permet d'éluer de façon continue les constituants au fur et à mesure de leur séparation; ce montage est une modification d'une technique d'électrophorèse en couche mince ([3]), inspirée d'un travail de Porath ([5]). Les protéines se déplacent dans une mince plaque de gel dans laquelle on crée une cavité obtenue par moulage, à une certaine

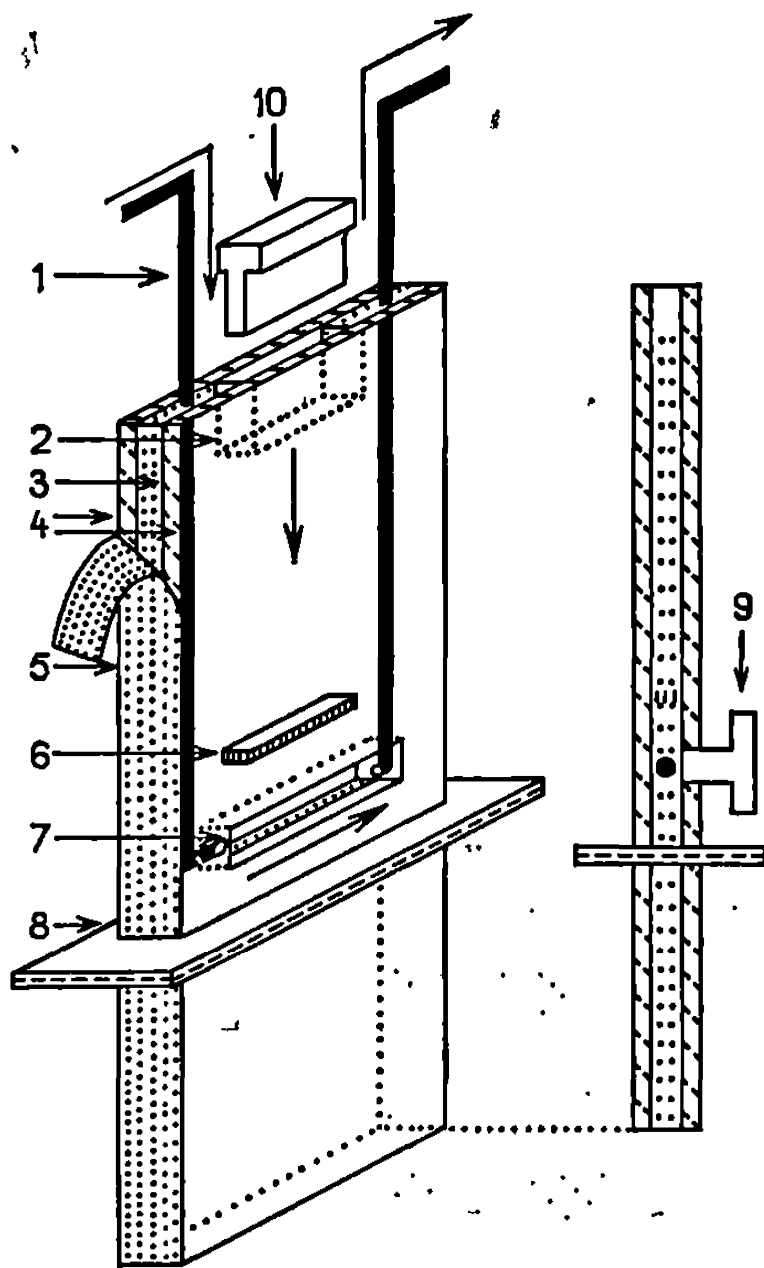


Fig. 2. — Cuve pour électrophorèse avec élution continue.
1, capillaire; 2, chambre d'insertion; 3, gel; 4, lames de microscopes; 5, adhésif; 6, constituant chargé; 7, chambre d'élution; 8, joint d'étanchéité; 9, cale d'élution; 10, cale d'insertion.

distance de la ligne de départ. Les fractions arrivent successivement au niveau de la chambre d'élution et sont drainées vers un collecteur de fractions par un courant transversal d'électrolyte (*fig.* 1).

Nous utilisons des cuves démontables à faces parallèles de 2 mm d'épaisseur formées d'une lame de microscope et d'une plaquette en « plexiglas » (*fig.* 2). Ces cuves sont rendues étanches par collage d'un adhésif sur les tranches. Nous employons un gel uniforme à 5,5 % en « cyanogum 41 » et le tampon continu Tris-EDTA-acide borique à pH 9,1. Les préparations des cuves, du gel et du tampon ont déjà été décrites ([3]).

Une fente (1 × 12 mm) a été pratiquée dans la plaque de « plexiglas » à 40 mm du haut. Avant la coulée du gel on y enfonce une cale en « plexiglas » qui vient buter contre la paroi interne de la lame de verre. On place deux capillaires

dans la cuve tels que l'extrémité soit au contact de la cale. Après polymérisation on enlève les deux cales 9 et 10, ce qui fait apparaître deux cavités parfaitement planes : les chambres d'élution et d'insertion. Le tampon de séparation circule dans une enceinte réfrigérée. Le tampon d'élution (qui est identique à celui utilisé pour la séparation) est refroidi, purgé de son air et son débit est réglé par une pompe à action péristaltique.

Les résultats présentés dans la figure 3 concernent le bleu de bromophénol. Nous avons choisi ce colorant de préférence à un mélange protéique car le dépôt du colorant à des intervalles de temps variables permet d'obtenir à volonté des bandes plus ou moins rapprochées. Nous avons pu

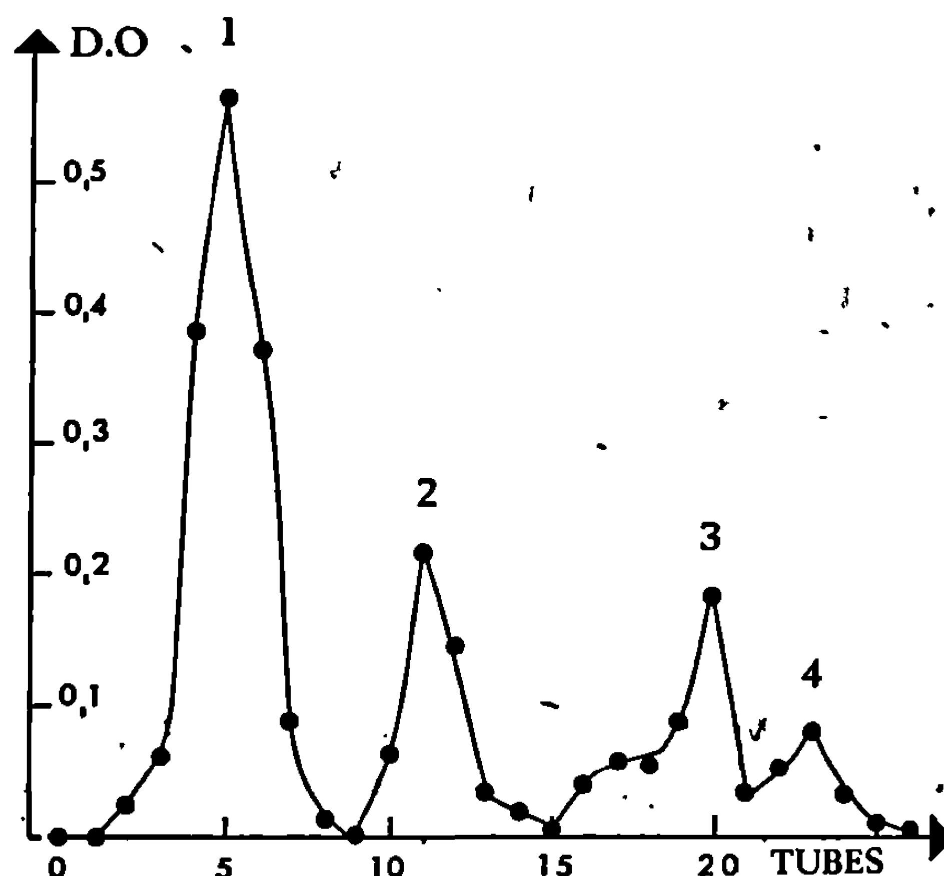


Fig. 3. — Diagramme d'élution de quatre bandes successives de bleu de bromophénol, de concentration différente. 1, 2 µl, dilution 1; 2, 0,5 µl, dilution 1; 3, 2 µl, dilution 4; 4, 1 µl, dilution 4. T = 7°C; V = 240 V; vitesse d'élution : 0,17 ml/mn. Aire de chacun de pics : 1, 100; 2, 26,5; 3, 25; 4, 11,5.

ainsi rapidement évaluer l'incidence de certains paramètres tels que la vitesse d'élution la position de la cavité... sur le pouvoir de résolution, la dilution, etc. L'intervalle de temps entre deux dépôts successifs était tel qu'il créait un écart de 2 à 3 mm entre chaque bande; nous avons fait varier le volume et la concentration des échantillons. La densité optique est mesurée à 590 mµ sous 0,2 cm. Le volume de chaque fraction est égal à 4 gouttes. On constante que les bandes recueillies sont bien séparées et que le rendement est voisin de 100 %. La dilution est faible : 85 % de la bande 1 sont recueillis en 12 gouttes. Si le dépôt est fait soigneusement, la dilution de la fraction et le numéro d'ordre du tube sont reproductibles dans des conditions données de champ électrique et de vitesse d'élution.

Notre montage se distingue par plusieurs points de ceux déjà décrits. Cette technique est appliquée à la microélectrophorèse, en couche mince,

et sa mise en œuvre est très simple. Les gels plats et minces dissipent très rapidement la chaleur, ce qui permet d'utiliser des champs électriques élevés, et par suite de récupérer les fractions lentes sans trop de dilution. Dans le montage que nous présentons, c'est le tampon qui est régulé en température à l'extérieur de l'enceinte et qui circule autour de la cuve dont tous les points sont à la même température. Ce procédé élimine la complexité des montages à plusieurs enveloppes concentriques où circule un fluide refroidi (6). Les fractions sont collectées sans qu'elles aient à traverser toute l'étendue du gel, ce qui permet de recueillir toutes les protéines, même les plus lentes, et sans dilution excessive de ces dernières (7). Il n'est donc pas nécessaire de séparer l'extrémité de la cuve de l'électrode par une membrane hémiperméable sur laquelle viennent se fixer les protéines (8). Le fait que les protéines doivent traverser tout le gel et l'existence de cette membrane expliquent les mauvais rendements observés jusqu'alors dans les techniques d'élution. Comme nos cuves sont aisément démontées puis reconstituées (8), on peut vérifier en fin d'électrophorèse que toutes les bandes ont bien été éluées.

Un dispositif prêt à l'emploi, réalisé d'après ce modèle expérimental et comportant plusieurs niveaux d'élution, est actuellement en cours d'essais.

(*) Séance du 23 septembre 1968.

(1) S. Raymond et L. S. Weintraub, *Science*, 130, 1959, p. 711.
(2) W. Grassman et K. Hannig, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 290, 1952, p. 1.
(3) M. Szylit, *Path. Biol.*, 16, 1968, p. 247.
(4) U. J. Lewis et M. O. Clark, *Anal. Biochem.*, 6, 1963, p. 303.
(5) J. Porath, E. B. Lindner et S. Jerstedt, *Nature*, 182, 1958, p. 744.
(6) T. Jovin, A. Chrambach et M. A. Naughton, *Anal. Biochem.*, 9, 1964, p. 351.
(7) D. Racusen et N. Calvanico, *Anal. Biochem.*, 7, 1964, p. 62.
(8) A. M. Altschul, W. J. Evans, W. B. Carney, E. J. Mc Courtney et H. D. Brown, *Life Sciences*, 3, 1964, p. 611.

(*Laboratoire de Biologie physicochimique, Faculté des Sciences,* bâtiment 433, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion des rayons X par un monocristal liquide de para-azoxyanisole. Distributions linéaires d'atomes.* Note (*) de MM. **Pierre Delord** et **Jean Falgueirettes**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons mesuré au diffractomètre, l'intensité diffusée dans les sections méridienne et équatoriale de l'espace réciproque d'un monocristal liquide de P. A. A. orienté par un champ magnétique à différentes températures; nous en avons déduit les distributions linéaires d'atomes correspondantes (1).

La structure de la phase nématique est encore mal connue; on a pu expliquer certaines propriétés en admettant qu'il existe dans le liquide des groupements de molécules parallèles appelés domaines ou essaims (2). La diffraction des rayons X ne permet pas de préciser l'existence de tels domaines.

L'étude aux rayons X des phases nématiques est grandement facilitée parce qu'il est possible d'orienter les molécules par action d'un champ magnétique; on obtient alors un monocristal liquide.

On sait que dans le diagramme de diffraction d'un tel milieu, on peut distinguer l'intensité diffusée due aux interférences intermoléculaires de l'intensité due aux interférences intramoléculaires (3).

Dans le plan équatorial, perpendiculaire à l'axe d'isotropie, on trouve les maximums dus aux interférences intermoléculaires, qui se traduisent essentiellement par deux croissants très intenses; il existe donc un ordre à courte distance dans l'arrangement des molécules.

Dans la direction parallèle à l'axe d'isotropie, on trouve les maximums dus à des interférences entre atomes d'une même molécule; on peut donc, en première approximation, supposer qu'il n'y a pas de corrélation entre les projections des centres de gravité des molécules sur l'axe d'isotropie (4).

POSITION ANGULAIRE DES MAXIMUMS DES ANNEAUX.

Liquide nématique.

Température (°C).	Section méridienne.						Section équatoriale.			
	1 M.	2 M.	3 M.	4 M.	5 M.	6 M.	1 E.	2 E.	3 E.	4 E.
100.......	1°.3	2°.6	3°.6	6°.4	10°	17°	4°.5	10°	17°.5	27°-30°
115.......	1.3	2.7	3.6	6.4	10	17	4.5	10	17.5	27-30
132.......	1.4	2.6	3.6	6.4	10	17.1	4.4	10	17.5	27-30

Liquide isotrope.

Température (°C).	1 I.	2 I.	3 I.	4 I.
138...............	4°.3	10°.1	17°	27°.5
145...............	4.3	10.1	17.5	28-31°
160...............	4.3	10.1	17.5	28-31

Dans une Note précédente [5], nous avons décrit le montage qui permet de mesurer les intensités dans une direction quelconque.

1. Résultats expérimentaux. — La figure 1 donne les courbes expérimentales d'intensité diffusée dans la direction méridienne et la direction équatoriale, ainsi que l'intensité diffusée par le liquide isotrope.

Le tableau donne les positions angulaires des maximums des anneaux en degrés et dixièmes de degré θ, rayonnement MoK_α, champ magnétique : 300 Gs.

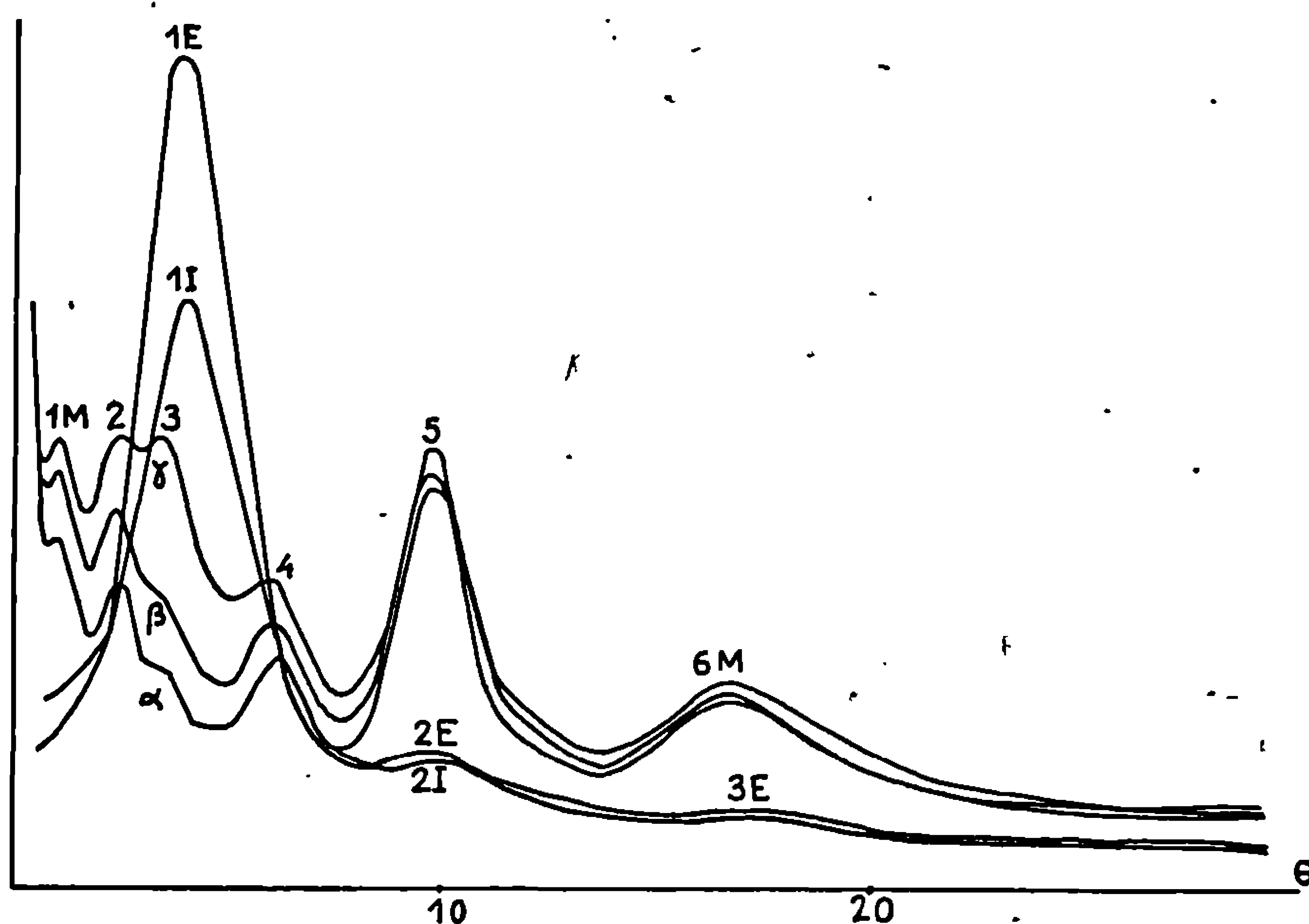


Fig. 1. — Courbes d'intensités diffusées.

E, intensité équatoriale; M, intensité méridienne (échelle 2) :
α = 100°C, β = 115°C, γ = 132°C; I, liquide isotrope, 145°C.

On constate qu'il n'y a pas de déplacement important de la position des anneaux avec la température, pour des températures assez éloignées du point de clarification.

On sait par ailleurs [3] que l'anneau équatorial 1 E, le plus intense, est dû aux interférences intermoléculaires. L'anneau 1 I du liquide isotrope, de par sa position et son intensité paraît dû au même type d'interférences.

L'anneau 3 M que l'on peut interpréter comme l'apparition méridienne de l'anneau principal équatorial, a une intensité qui diminue lorsque la température décroît, par suite de la diminution du domaine d'oscillation angulaire des paquets de molécules.

Les anneaux 2 E et 3 E, 2 I et 3 I correspondant aux anneaux 5 M et 6 M, maximums dans la direction méridienne sont dus aux interférences

intramoléculaires et correspondent à des interférences entre atomes d'un même cycle benzénique.

Ces résultats sont un peu différents des derniers résultats publiés sur le P. A. A. [6]; ceci peut résulter du fait que leurs auteurs ont utilisé des champs magnétiques beaucoup plus intenses (8 000 Gs), ce qui se traduit effectivement sur le diagramme par un léger déplacement de l'anneau principal vers les grands angles et par l'existence d'un anneau équatorial à 2°,6 θ qui serait dû aux interférences intermoléculaires.

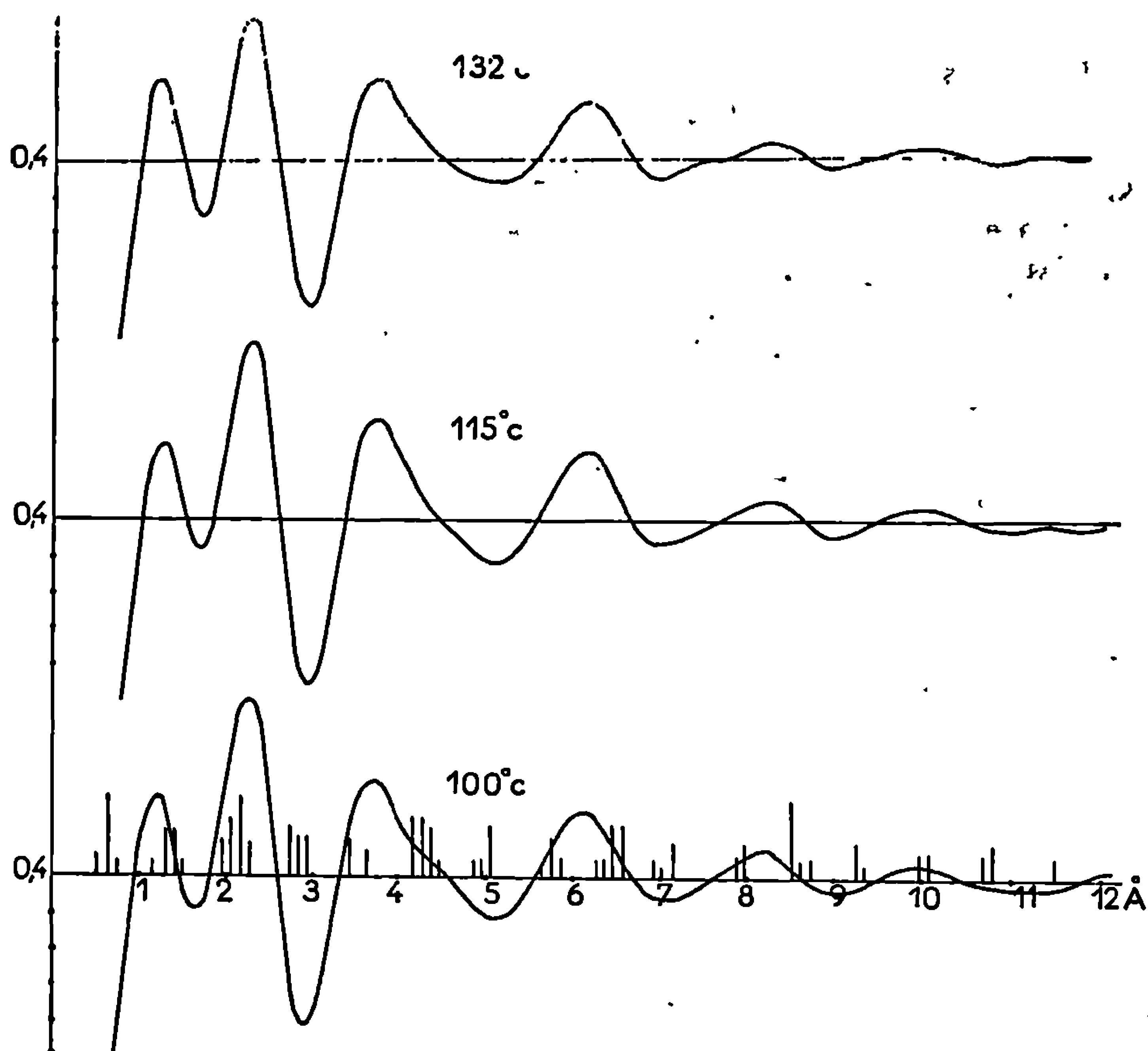


Fig. 2. — Distributions linéaires d'atomes.

2. Distributions linéaires d'atomes. — Dans cet article, nous nous limitons au problème des distributions linéaires d'atome en projection sur l'axe d'isotropie.

La distribution linéaire d'atome en projection sur l'axe d'isotropie est de la forme [7] :

$$\rho_{\text{lin}}(r) = \rho_{0l} + \frac{1}{\pi}\int_{s_0}^{s_{\max}} i(s)\cos sr\, ds, \qquad \text{avec} \quad s = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}.$$

Les courbes de distribution sont données sur la figure 2. Nous donnons sur la même figure la fonction distance interatomique d'un modèle de structure de molécule, en projection sur l'axe d'isotropie. Les pics à 2,2,

3,7, 6,1, 8,2 et 10 Å correspondent à des distances qu'on retrouve fréquemment dans la molécule en projection sur la direction d'allongement. Le pic à 1,2 Å donne la contribution des proches voisins d'un atome donné dans la molécule; ce pic n'est pas résolu : d'après un modèle théorique il correspond à deux groupes de distances autour de 0,6 et 1,5 Å.

Ces résultats sont satisfaisants compte tenu du fait qu'on ne peut éliminer totalement les contributions entre molécules dans la direction méridienne ni explorer la totalité de l'espace réciproque.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) Nous donnerons dans un prochain article, des distributions cylindriques d'atomes.

(2) P. Chatelain, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 77, 1954, p. 323.
(3) J. Falgueirettes, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 171, 1959, p. 200.
(4) B. K. Vainshtein, *Diffraction of X Rays by chain molecules*, Elsevier, p. 314.
(5) P. Delord et J. Falgueirettes, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2468.
(6) B. K. Vainshtein, I. G. Chistyakov, E. A. Kosterin et V. M. Chaikovskii, *Doklady Akademii Nauk U. R. S. S.*, 174, n° 2, 1967, p. 341-347.
(7) I. G. Chistyakov et B. K. Vainshtein, *Kristallografiya*, 8, n° 4, 1963, p. 570-577.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie
de la Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la thermodiffusion en phase liquide sur la paroi intérieure d'un tuyau.* Note (*) de M. Michel Daguenet, présentée par M. René Lucas.

On calcule l'expression du flux de diffusion sur la surface intérieure d'un tuyau dans le cas où celle-ci est le siège d'une réaction hétérogène du premier ordre, en tenant compte d'un gradient de température. Le résultat obtenu s'exprime simplement en fonction du coefficient de Soret et du flux de diffusion en absence de gradient thermique.

Considérons un tuyau de section droite circulaire dans lequel s'écoule en régime laminaire un mélange isotrope et incompressible de deux constituants. Soient R le rayon du tube, r la distance radiale mesurée à partir de l'axe, $y = R - r$. Supposons que l'une des substances, présente en très faible concentration, soit consommée sur une partie de la surface intérieure du tube au cours d'une réaction hétérogène du premier ordre. Soient T_∞, c_∞ et T_0, c_0 la température et la concentration respectivement au sein de la solution et sur la surface active. Plaçons celle-ci au-delà de la distance d'entrée hydrodynamique (on considère donc un régime de Poiseuille). Soit U_∞ la vitesse sur l'axe du tube et x la distance mesurée dans le sens de l'écoulement à partir du bord d'attaque de la surface active. Supposons la longueur de la surface active inférieure à la distance d'entrée thermique et les gradients de température et de concentration suffisamment faibles pour que les propriétés physiques du fluide puissent être considérées comme étant indépendantes de la concentration c et de la température T. Soit un régime permanent.

Nous nous proposons de calculer l'expression du flux de diffusion $j \simeq D(\partial c/\partial y)_{y=0}$ sur la surface (D étant le coefficient de diffusion) dans l'hypothèse où l'épaisseur de la couche limite de diffusion est faible devant le rayon R du tube.

Dans les conditions précédentes, l'équation de la diffusion convective et l'équation du transfert de chaleur s'écrivent respectivement :

$$U_\infty\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)\frac{\partial c}{\partial x} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + Ds\,\frac{\partial}{\partial r}\left(c\,\frac{\partial T}{\partial r}\right), \tag{1}$$

s est le coefficient de Soret,

$$U_\infty\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)\frac{\partial T}{\partial x} = \chi\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial T}{\partial r}\right) \simeq \chi\,\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \tag{2}$$

χ est la diffusivité thermique.

Dans la couche limite de diffusion $r \simeq R$,

$$y \simeq 0 \quad \text{et} \quad U_\infty\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right) \simeq 2U_\infty\,\frac{y}{R};$$

il s'ensuit que les équations (1) et (2) peuvent s'écrire

(3) $$\frac{2U_\infty}{R} y \frac{\partial c}{\partial x} \simeq D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + Ds \frac{\partial}{\partial y}\left(c \frac{\partial T}{\partial y}\right),$$

(4) $$\frac{2U_\infty}{R} y \frac{\partial T}{\partial x} \simeq \chi \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}.$$

Les conditions aux limites sont :

Pour $r = 0$:

(5) $$y = R, \quad c = c_\infty, \quad T = T_\infty.$$

Pour $r = R$:

(6) $$y = 0, \quad c = c_0, \quad T = T_0, \quad D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = kc_0.$$

La dernière condition exprime que le nombre de particules qui réagit par unité de surface et de temps est égal au nombre de particules atteignant l'unité de surface par unité de temps (k est la constante de vitesse de la réaction hétérogène).

Posons

(7) $$\eta = \left(\frac{U_\infty}{xR}\right)^{\frac{1}{3}} y x^{-\frac{1}{3}}; \quad \frac{\chi}{D} = \mu.$$

Les équations (3) et (4) et les conditions (5) et (6) deviennent

(8) $$c'' + \frac{2\mu\eta^2 c'}{3} = -s(cT')',$$

(9) $$T'' + \frac{2\eta^2 T'}{3} = 0.$$

Pour $\eta = \infty$,

(10) $$T = T_\infty, \quad c = c_\infty.$$

Pour $\eta = 0$,

(11) $$c = c_0, \quad T = T_0, \quad c'_0 = Kc_0 \quad \text{avec} \quad K = \frac{kx^{\frac{1}{3}}}{\left(\frac{U_\infty}{xR}\right)^{\frac{1}{3}}}.$$

Les dérivées sont prises par rapport à la variable η. La solution générale de (9), compte tenu de (10) et (11) s'écrit

(12) $$T = T_0 + \frac{\tau}{\beta}\int_0^\eta L_{(t)}\, dt,$$

avec

(13) $$\tau = T_\infty - T_0; \quad L_{(t)} = \exp\left(-\frac{2}{9}t^3\right); \quad \beta = \int_0^\infty L_{(t)}\, dt = 0{,}897\,(0{,}222)^{-\frac{1}{3}}.$$

La solution de (8) est plus délicate. Néanmoins, étant donnée la petitesse du coefficient de Soret dans les liquides (de l'ordre de $10^{-2}\ \text{deg}^{-1}$) nous la résoudrons par approximations successives [(1), (2)]. Dans une première

approximation, nous négligeons le deuxième membre. La solution générale de l'équation sans second membre, satisfaisant aux conditions aux limites est

$$c^0 = c_0^0 + \frac{\gamma}{\alpha}\int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt, \tag{14}$$

avec

$$\gamma = c_\infty - c_0^0 = K\alpha c_0^0; \qquad c_0^0 = \frac{c_\infty}{1} + \alpha K; \qquad \alpha = \int_0^\infty L_{(t)}^\mu \, dt = 0{,}877\,(0{,}222\,\mu)^{-\frac{1}{3}}. \tag{15}$$

Dans une seconde approximation, nous portons (14) dans le deuxième membre de (8). La solution générale de l'équation ainsi obtenue s'écrit

$$c = a\int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt + b + \int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt \int_0^t L_{(z)}(-s)\, c_{(z)}^0 T''_{(z)} \, dz + \int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt \int_0^t L_{(z)}^{-\mu}(-s)\, c'^0_{(z)} T'_{(z)} \, dz, \tag{16}$$

où a et b sont deux constantes d'intégration. En transformant le troisième terme du deuxième membre de (16) il vient

$$c = a\int_0^\eta L_{(t)} \, dt + b - \frac{s}{1-\mu}\int_0^\eta c_{(t)}^0 T'_{(t)} \, dt + \frac{s c_0^0 \tau}{\beta(1-\mu)}\int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt + \frac{s}{1-\mu}\int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt \int_0^t T'_{(z)} L_{(z)}^{-\mu} c'^0_{(z)} \, dz - s\int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt \int_0^t L_{(t)}^{-\mu} c'^0_{(z)} T'_{(z)} \, dz. \tag{17}$$

Puis, en regroupant les premier et quatrième terme du second membre de (17) et en changeant la constante a :

$$c = a\int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt + b - \frac{s}{1-\mu}\int_0^\eta c_{(t)}^0 T'_{(t)} \, dt + \frac{s}{1-\mu}\int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt \int_0^t T'_{(z)} L_{(z)}^{-\mu} c'^0_{(z)} \, dz - s\int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt \int_0^t L_{(z)}^{-\mu} c'^0_{(z)} T'_{(z)} \, dz. \tag{18}$$

Finalement, en remplaçant T' par $\tau L/\beta$, c^0 par l'expression (14) et $c^{0\prime}$ par $\gamma L^\mu/\alpha$, il vient

$$c = a\int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt + b - \frac{s\tau c_0^0}{\beta(1-\mu)}\int_0^\eta L_{(t)} \, dt - \frac{s\tau\gamma}{\alpha\beta(1-\mu)}\int_0^\eta L_{(t)} \, dt \int_0^t L_{(z)}^\mu \, dz + \frac{s\tau\gamma\mu}{\alpha\beta(1-\mu)}\int_0^\eta L_{(t)}^\mu \, dt \int_0^t L_{(z)} \, dz. \tag{19}$$

On en déduit, compte tenu des conditions aux limites :

$$\frac{j}{j_0} = \frac{c'_0}{c'^0_0} = \frac{c_0}{c_0^0} = 1 - s\tau\left\{\frac{1}{1-\mu}\left(\frac{\alpha}{\beta(1+\alpha K)} - 1\right) + \frac{K\delta(1+\mu)}{\beta(1-\mu)(1+\alpha K)}\right\}, \tag{20}$$

avec $j^0 = D(\partial c^0/\partial y)_{y=0}$ (flux correspondant à la première approximation) et

(21) $$\delta = \int_0^\infty L^\mu_{(z)}\, dz \int_0^t L_{(t)}\, dt \simeq \int_0^\infty z L^\mu_{(z)}\, dz = 0,449\,(0,222\,\mu)^{-\frac{2}{3}}.$$

Un cas intéressant à préciser est celui d'une réaction très rapide. Il vient en effet pour $K \to \infty$:

(22) $$\frac{j}{j_0} = 1 - \frac{s\tau\delta(1+\mu)}{\alpha\beta(1-\mu)} \qquad \text{avec} \quad j^0 = 0,67\, c_\infty D\left(\frac{U_\infty}{DRx}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (^3).$$

On remarque que j est proportionnel à $U_\infty^{1/3}$ et à c_∞. Le coefficient de $s\tau$ dans (22) étant de l'ordre de 10^{-2}, si τ est de l'ordre de 10, comme s est de l'ordre de 10^{-2}, la différence relative entre j et j^0 est de l'ordre de 10^{-3}.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) V. G. LEVITCH, B. C. MARKIN et YU. G. CHIRKOV, *Electrochimija*, 1, n° 12, p. 1416.

(2) M. DAGUENET, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 665.

(3) V. G. LEVITCH, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, N. J., 1962, trad. angl.

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Département de Chimie, Faculté des Sciences d'Alger,
2, rue Didouche-Mourad, Alger, Algérie.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Four de haute température* (2 400°K) *en atmosphère oxydante.* Note (*) de M. **Krzysztof Dembinski**, Mmes **Michèle Faucher** et **Anne-Marie Anthony**, présentée par M. Maurice Letort.

Nous avons précédemment d'une part ([1]) défini les conditions pour dissiper de façon stable et homogène de l'énergie électrique dans un oxyde réfractaire à haute température et d'autre part ([2]) réalisé un élément chauffant en zircone stabilisée à 3 % de CaO. A partir de ces résultats

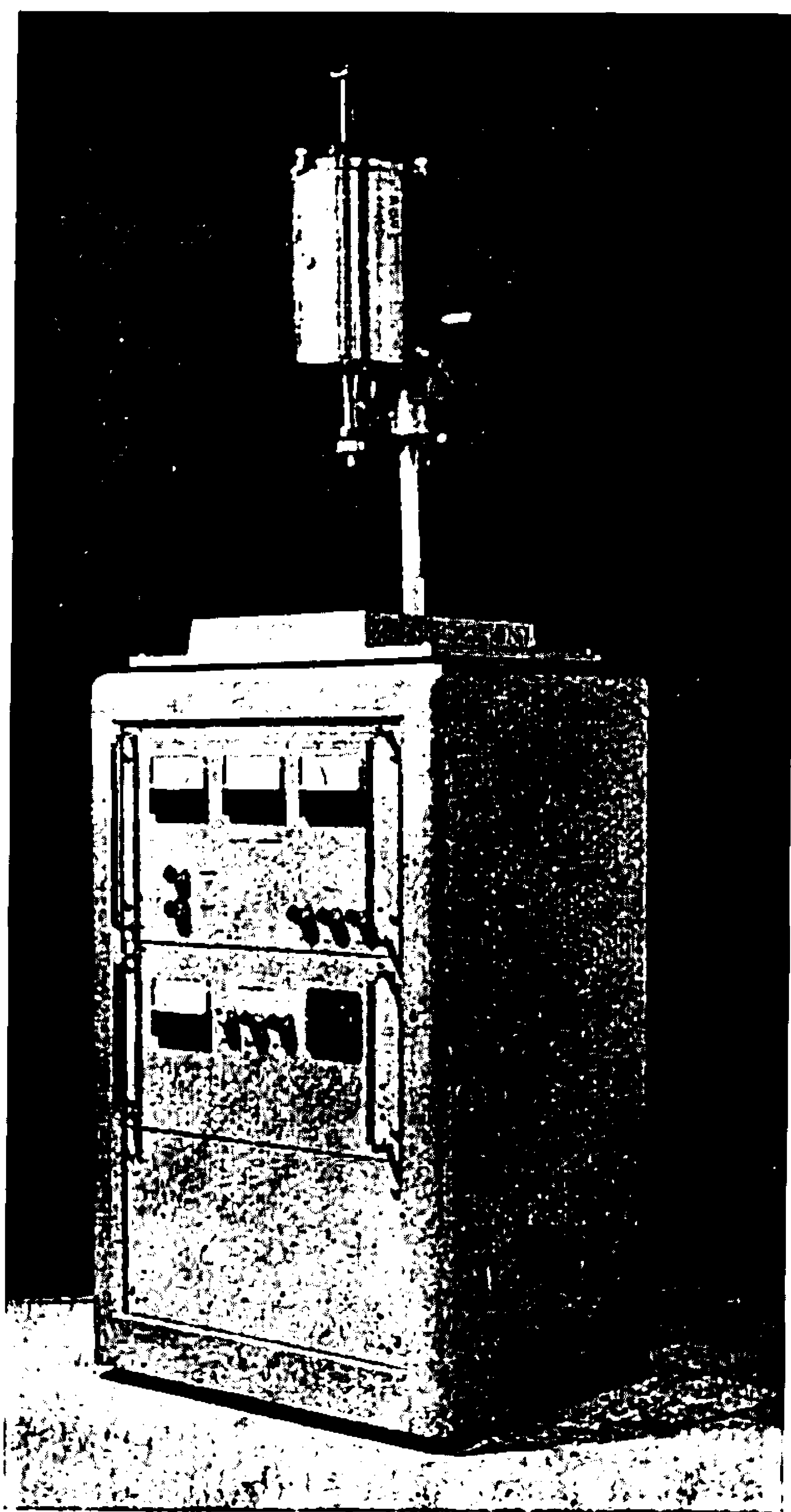


Fig. 1. — Four prototype, 3 kW.

il a été possible de construire un prototype de 3 kW (*fig.* 1). Ce four comprend deux parties : le corps du four avec l'élément chauffant, le four de préchauffage, le calorifugeage et l'alimentation électrique. Le corps du four a déjà été décrit ([2]). L'alimentation électrique comporte deux circuits (*fig.* 2). Le préchauffage du four platine s'établit sous 220 V. Quand la

dissipation de l'énergie électrique dans la zircone atteint 700 W, le préchauffage est coupé par l'intermédiaire du contacteur (3) et du disjoncteur (4) et l'intensité passe dans l'élément chauffant (1). Celui-ci est monté en série avec une self à saturation variable (5), (6) et (7) qui remplit une double fonction. Elle est l'impédance indispensable au fonctionnement stable de la zircone (1) et elle maintient constante l'intensité d'alimentation

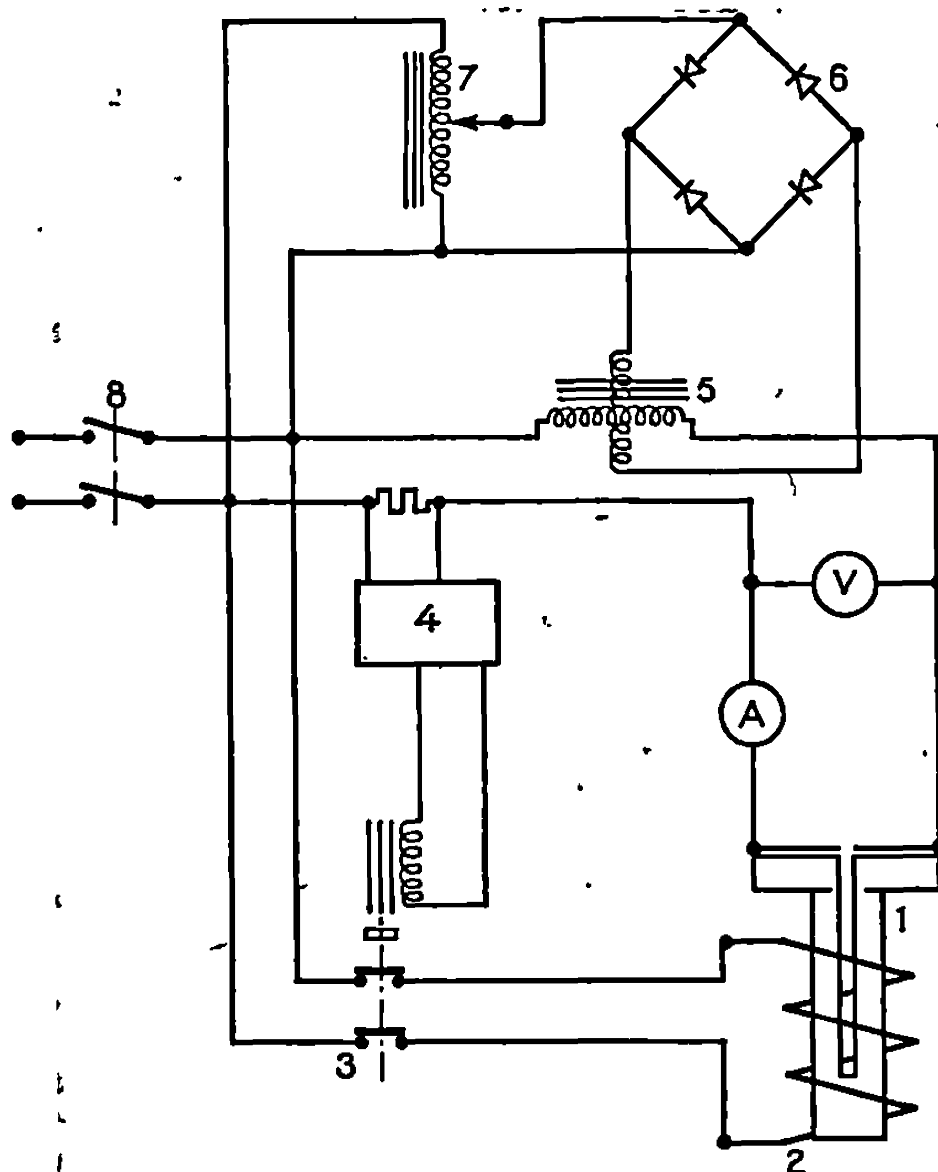


Fig. 2. — Alimentation électrique.

1, élément en zircone; 2, préchauffage (Pt + 40 % Rh); 3, contacteur; 4, disjoncteur; 5, self à saturation variable; 6, redresseur; 7, autotransformateur; 8, interrupteur.

pour des variations de tension de la charge pouvant atteindre 60 %. En effet, si la température s'élève, la résistance diminue et la puissance dissipée (RI^2) décroît, l'élément chauffant tend à se refroidir et à reprendre sa température d'équilibre. Ainsi, dans ce four trois facteurs concourent, chacun indépendamment à assurer la stabilité du chauffage : une impédance en série, un bon calorifugeage, une alimentation à intensité constante.

Le fonctionnement du four schématisé sur la figure 3 présente les caractéristiques suivantes : puissance, 3 kW (200 V, 15 A); température minimale, 1900°K; température maximale, 2400°K; durée de vie à 2 300°K en continu supérieure à 500 h.

En fonction de la température, la puissance dissipée est donnée par le tableau.

TABLEAU

T(°K)...........	1700	2 000	2 300	2 500
P(W)............	500	800	1 300	√3 000

La température est très stable à la limite de précision des visée pyrométriques (appareils « M. E. C. I »).

Au cours d'un essai de 500 h à 2 300°K, on a observé un accroissement de 30 % de la puissance dissipée. Ce résultat met en évidence le vieillissement de l'élément chauffant, vieillissement dû à la variation du facteur

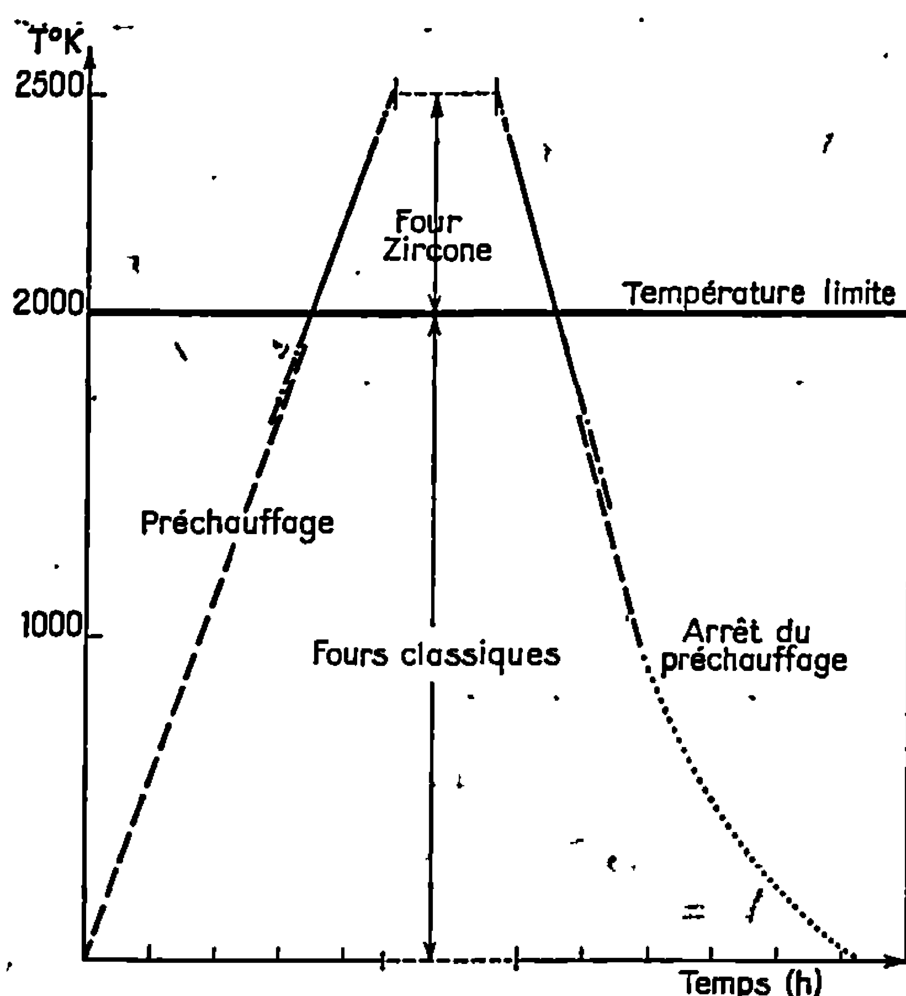


Fig. 3. — Schéma de fonctionnement d'un four zircone.

d'émission avec l'état du fritté, à l'échauffement des contacts et aux modifications des dimensions géométriques. La régulation d'un tel four ne peut pas avoir lieu sur la puissance mais doit être réalisée sur la température.

Par rapport aux fours classiques, ce prototype est tout à fait original : il permet d'atteindre l'intervalle 2 000-2 500°K et conduit à envisager la résolution d'un grand nombre de problèmes jusqu'alors inabordés, faute d'appareils pour les examiner. Parmi les applications possibles, citons les traitements thermiques, la fusion de zone, toutes les mesures des propriétés à haute température, particulièrement celles réalisables sans introduction de sondes de mesure.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) A. M. ANTHONY et M. FAUCHER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 444.

(2) M. FAUCHER, R. RUDELLE et A. M. ANTHONY, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 995.

(*Laboratoire des Échanges thermiques, C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue-Meudon, Hauts-de-Seine.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique des réactions hétérogènes : solide + fluide en écoulement turbulent.* Note (*) de MM. Michel L. Bernard, Pierre Joulain et Max Auzanneau, présentée par M. Georges-Chaudron.

Les réactions hétérogènes solide-fluide en écoulement sont présentées, ici, sous un angle nouveau. Une équation générale est proposée sur la base de l'égalité du flux de diffusion et de la vitesse de réaction à la paroi. Cette équation est vérifiée à l'aide de résultats expérimentaux obtenus antérieurement dans deux cas particuliers importants.

La méthode expérimentale met en œuvre un réacteur à lit fixe qui comprend une cavité recevant un solide S sur lequel s'écoule un fluide F. Une interface liquide homogène solide s'établit. Le fluide F réagit avec le solide S selon une réaction de constante de vitesse k pour donner des produits J qui sont éliminés dans le fluide par un processus de transfert de matière diffusionnel de constante de vitesse k_D. Soit le schéma réactionnel


Solide + Fluide → Produits J → (diffusion, décomposition).

Alors, la vitesse linéaire de disparition de la phase condensée dans la direction x perpendiculaire à l'interface réactionnelle, appelée vitesse d'ablation ou de régression V_S, paramètre directement accessible à l'expérience, est donnée par $V_S = dx/dt$.

Soient C_i^P et C_i^∞ les concentrations de l'espèce i respectivement à l'interface (P) et dans le fluide hors de l'interface (∞) et grad C_j^P le gradient de concentration en espèce j à la paroi à un instant déterminé. Si la réaction d'interface est une réaction simple, ou plus généralement est contrôlée par une réaction simple, monomoléculaire par rapport à chaque réactif, l'équation de conservation de la masse s'écrit à chaque instant :

$$k C_S^P C_F^P = k' \operatorname{grad} C_j^P. \quad (1)$$

Si l'on pose comme conditions aux limites :

$$C_F^P = C_F^\infty - C_j^P,$$
$$C_j^\infty = 0,$$

il vient

$$k C_S^P C_F^P = k' \operatorname{grad} C_j^P = k_D C_j^P. \quad (2)$$

La vitesse de la réaction d'interface est reliée à la vitesse d'ablation par la relation

$$\frac{V_S \rho_S}{M_S} = k C_S^P C_F^P,$$

où ρ_S est la masse spécifique du réactif solide et M_S sa masse molaire.

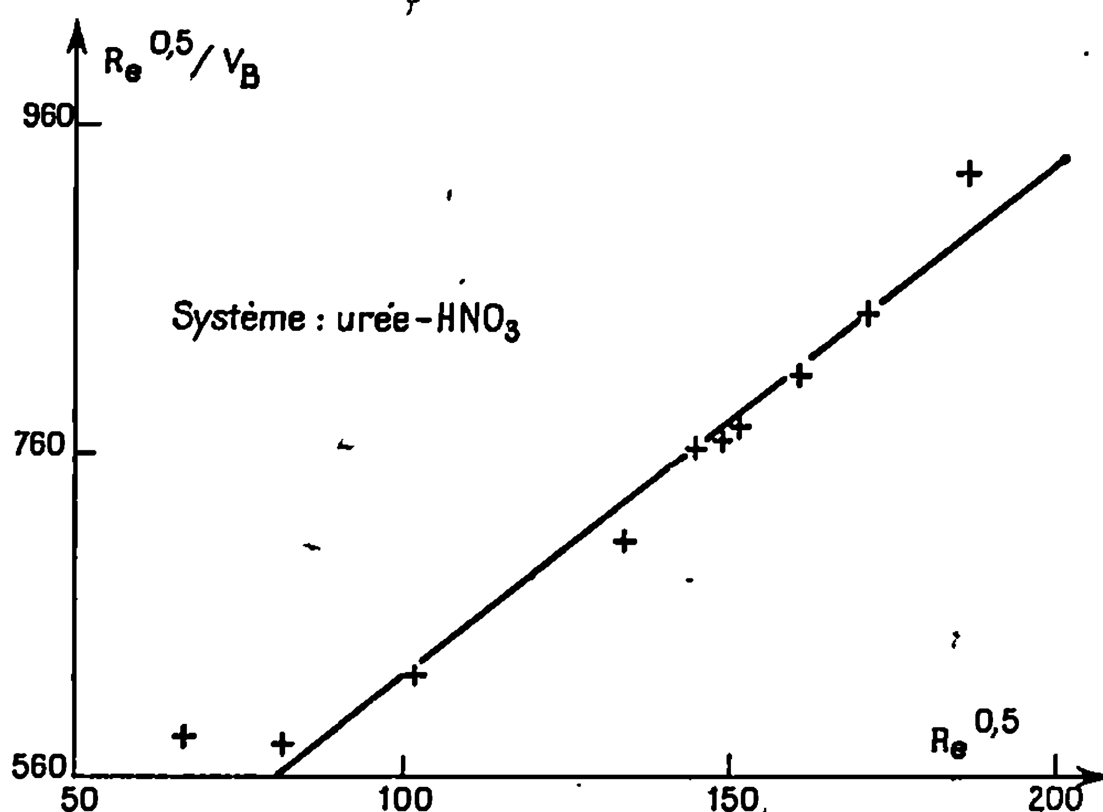


Fig. 1.

L'équation de conservation de la masse sera donc finalement

$$\frac{V_S \rho_S}{M_S} = k_D k \frac{C_S^P C_F^\infty}{k_D} + k C_S^P. \tag{3}$$

Cette équation générale peut se mettre sous la forme

$$\frac{k_D}{V_S} = A + B k_D, \tag{4}$$

en posant

$$A = \frac{\rho_S}{M_S} \frac{1}{C_F^\infty} \quad \text{et} \quad B = \frac{\rho_S}{M_S C_S^P C_F^\infty} \frac{1}{k}.$$

La représentation graphique k_D/V_S en fonction de k_D est une droite dont la pente est égale à B. La mesure de B permet d'accéder à la constante cinétique et éventuellement à l'énergie d'activation, si l'on effectue plusieurs cinétiques isothermes.

Il faut remarquer que k_D est déterminée par les caractéristiques de l'écoulement et que l'expérimentateur peut se placer dans les cas limites suivants :

1° $k_D \ll k C_S^P$:

$$\frac{V_S \rho_S}{M_S} = k_D C_F^\infty.$$

La vitesse de la réaction hétérogène ne dépend que de k_D et elle est contrôlée par des phénomènes de transfert. En régime turbulent établi, utilisant la distribution des vitesses dans les trois couches définies par la théorie de von Karman ([1]) k_D peut s'écrire sous la forme

$$k_D = A\, Re^\alpha.$$

Pour un débit donné, en canal découvert V_S est constante dans le temps tandis qu'en canal fermé V_S est une fonction du temps puisque la section d'écoulement varie.

2° $k_D \gg k C_S^p$:

$$\frac{V_S \rho_S}{M_S} = k C_S^p C_F^\alpha.$$

La vitesse de la réaction hétérogène est indépendante des caractéristiques de l'écoulement et est uniquement contrôlée par la vitesse de la réaction primaire. Quel que soit le débit, la vitesse de régression est constante dans des conditions de température et de pression déterminées.

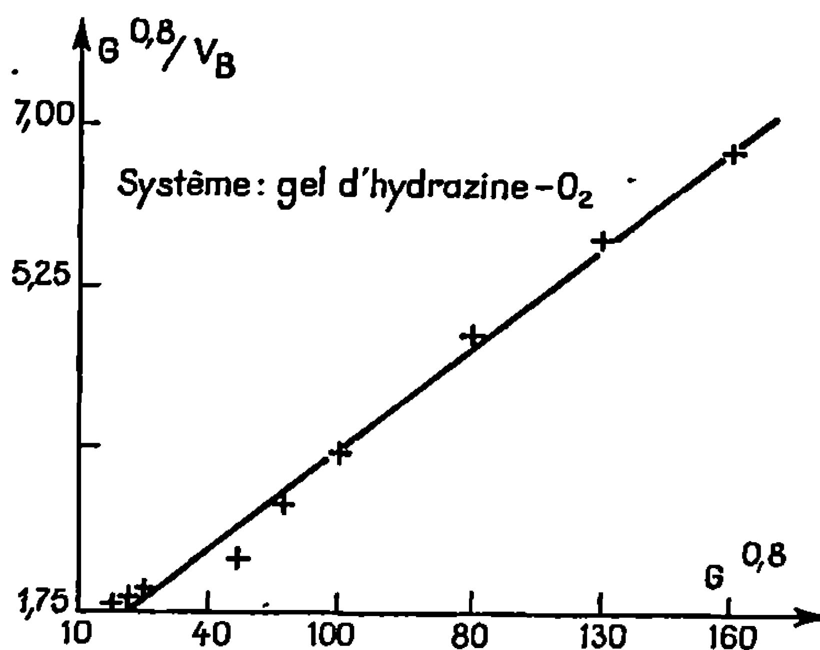


Fig. 2.

La théorie exprimée par la relation (3) a été vérifiée en utilisant sa transformée (4) dont la représentation graphique $K_D/V_S = f(K_D)$ doit être une droite, dans les deux cas suivants :

a. Cas des réactions acide (liquide) + base (solide) ⇌ sel. — Les résultats partiels de ces travaux ont fait l'objet de plusieurs Notes [(2) à (5)]. La présence des trois domaines diffusionnel, intermédiaire et cinétique a été mise en évidence. La représentation graphique Re^α/V_B en fonction de Re^α permet de regrouper les trois domaines sensiblement sur une droite (*fig.* 1).

b. Cas des réactions irréversibles. — Les données expérimentales utilisées ici sont relatives aux travaux de Smoot et Price (6). Ces auteurs ont étudié les systèmes



et ont exprimé les vitesses d'ablation observées en fonction du débit massique unitaire G du fluide, qui est directement proportionnel au nombre de Reynolds. Ils ont trouvé trois domaines distincts : un domaine de faibles débits unitaires où la vitesse de régression est limitée par des

phénomènes de transfert, un domaine de forts débits unitaires cinétiquement contrôlé et un domaine dit intermédiaire.

La représentation $G^{\alpha}/V_S = A + BG^{\alpha}$, que nous présentons ici à partir des résultats expérimentaux des auteurs, obtenue avec le système gel hydrazine + oxygène (*fig.* 2) est une droite.

En conclusion, le schéma réactionnel que nous proposons conduit à une expression générale de la vitesse des réactions solide + fluide en écoulement turbulent valable dans les cas limites (diffusionnel et cinétique) aussi bien que dans le régime des vitesses intermédiaires. Si l'on a soin de se placer dans des conditions expérimentales appropriées, ce schéma doit permettre d'accéder aux paramètres caractéristiques, soit de l'écoulement, soit de la réactivité des systèmes chimiques étudiés.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) T. VON KARMAN, *Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs*, 61, 1939, p. 705.
(2) M. L. BERNARD, M. AUZANNEAU et P. JOULAIN, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1754.
(3) M. L. BERNARD, M. AUZANNEAU et P. JOULAIN, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1837.
(4) M. L. BERNARD, P. JOULAIN et M. AUZANNEAU, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 269.
(5) M. L. BERNARD, M. AUZANNEAU et P. JOULAIN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 998.
(6) L. D. SMOOT et C. F. PRICE, *A. I. A. A. Second Aerospace Sciences Meeting*, New York, 1965.

(*Laboratoire de Chimie minérale et de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers, Vienne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence de la pression sur la vitesse de combinaison de deux radicaux libres* CH_3. *vers* 800°K. Note (*) de MM. GUY-MARIE CÔME, FRANÇOIS BARONNET, GÉRARD SCACCHI, RENÉ MARTIN et MICHEL NICLAUSE, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude, par chromatographie gazeuse, des décompositions thermiques de l'éthanal, du néopentane et de l'éthane à faible avancement, permet de montrer que, vers 800°K, la constante de vitesse de combinaison de deux radicaux libres CH_3. augmente tout d'abord avec la pression, puis en devient pratiquement indépendante au-delà de 100 torr environ. Ce processus est donc d'un ordre global voisin de 2 dans les conditions usuelles d'étude des réactions de pyrolyse de substances organiques.

Le processus :



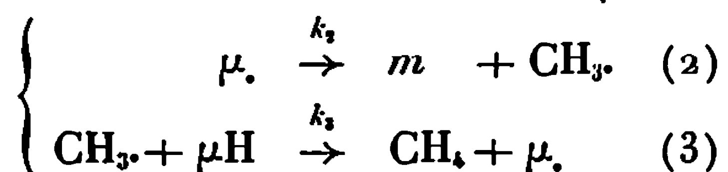
$$CH_3. + CH_3. \xrightarrow{k_{\beta\beta}} C_2H_6 \qquad (\beta\beta)$$

intervient dans le mécanisme de nombreuses réactions radicalaires, en particulier de pyrolyse de substances organiques en phase gazeuse (vers 800°K).

Aussi de nombreuses recherches ont-elles déjà été consacrées à l'étude de l'influence de la pression sur la constante de vitesse $k_{\beta\beta}$ du processus de combinaison des radicaux libres CH_3.. Mais les conclusions de ces recherches n'ont pas toujours été concordantes [*cf.*, par exemple (1) et (2)].

Le but de la présente Note est de résumer les renseignements qu'on peut tirer de notre étude, *par chromatographie gazeuse*, des réactions de pyrolyse de l'éthanal, du néopentane et de l'éthane à faible avancement.

1. L'étude de la pyrolyse de l'*éthanal* à 793°K (2) et de celle du *néopentane* à 785°K (3) nous a montré qu'en accord avec des travaux antérieurs [(4), (5)], ces deux réactions relèvent essentiellement, à l'instant initial, d'un mécanisme homogène en chaînes longues, terminées par le processus (ββ) et propagées par des processus qui peuvent s'écrire symboliquement :



$$\begin{cases} \mu. \xrightarrow{k_2} m + CH_3. & (2) \\ CH_3. + \mu H \xrightarrow{k_3} CH_4 + \mu. & (3) \end{cases}$$

Dans le cas de l'éthanal, $\mu.$ représente le radical $CH_3CO.$ et m la molécule CO; dans le cas du néopentane, $\mu.$ désigne le radical néo $C_5H_{11}.$ et m la molécule i-C_4H_8.

Ce mécanisme conduit à la relation suivante :

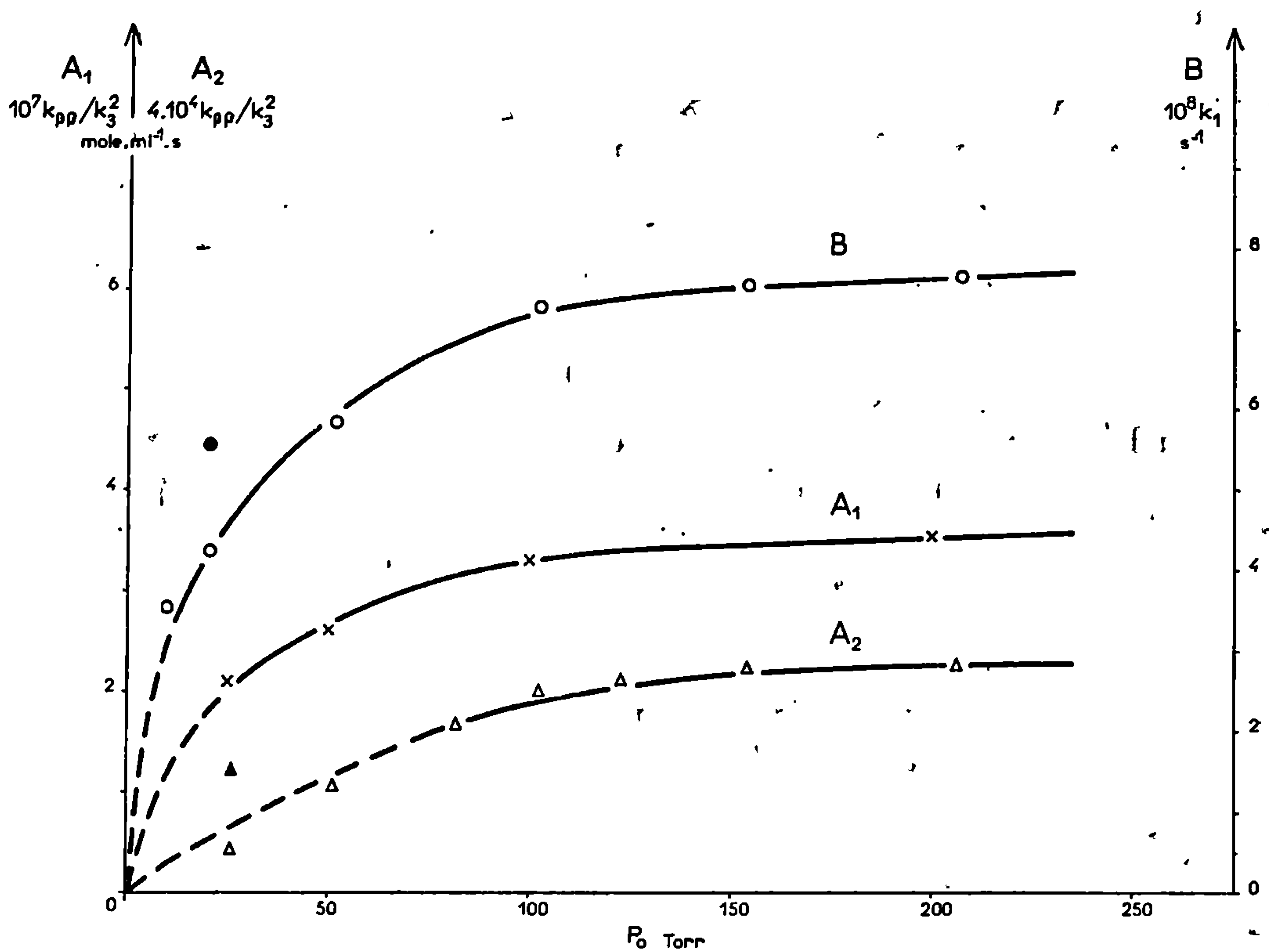
$$\text{(A)} \qquad \frac{k_{\beta\beta}}{k_3^2} = \frac{v_0}{V_0^2} (\mu H)_0^2$$

en désignant par V_0 la vitesse initiale de formation du méthane et par v_0 celle d'apparition des traces d'éthane; rappelons que, dans le cas du néopentane, on a sensiblement (3) :

$$v_0 = \left[\frac{d(C_2H_6)}{dt}\right]_0 = \left[\frac{d(H_2)}{dt}\right]_0 - \left[\frac{d(\text{méthyl-2 butène-1})}{dt}\right]_0 + \left[\frac{d(i\text{-}C_4H_{10})}{dt}\right]_0.$$

Nous avons déterminé V_0 et v_0 à différentes pressions initiales de μH (éthanal ou néopentane). Grâce à la relation (A), nous pouvons en déduire les variations de $k_{\beta\beta}/k_3^2$, c'est-à-dire aussi de $k_{\beta\beta}$ (en valeur relative) avec la pression initiale de μH, puisque k_3 n'en dépend pas.

Dans le cas de l'éthanal (courbe A_1) comme dans celui du néopentane (courbe A_2), nos résultats expérimentaux montrent que $k_{\beta\beta}$ augmente



Courbe A_1 : (×) Influence de la pression P_0 d'*éthanal* sur la constante de vitesse $k_{\beta\beta}$ (T = 793°K).

Courbe A_2 : (Δ) Influence de la pression P_0 de *néopentane* sur la constante de vitesse $k_{\beta\beta}$ (T = 785°K);

▲ Après addition d'azote (95 torr).

Courbe B : (O) Influence de la pression P_0 d'*éthane* sur la constante de vitesse k_1 (T = 813°K);

● Après addition de gaz carbonique (80 torr).

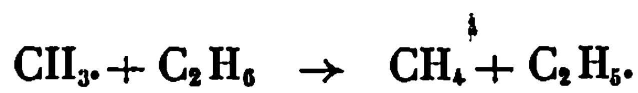
tout d'abord avec la pression, puis en devient pratiquement indépendant au-delà de 100 torr environ, comme l'indiquent aussi les nouveaux résultats de Laidler (6) sur la pyrolyse de l'éthanal pur. En accord avec ces observations, nous avons noté que, lors de la décomposition thermique du néopentane à basse pression, l'addition d'azote provoque une augmentation de $k_{\beta\beta}$.

2. Il a été montré ([7]) qu'à l'instant initial, la pyrolyse de l'*éthane* implique un mécanisme en chaînes longues, initiées par le processus :



$$C_2H_6 \rightarrow 2\,CH_3. \qquad (1)$$

suivi de



$$CH_3. + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5.$$

Notre étude de la pyrolyse de l'éthane à 813°K confirme ce point de vue et montre que, contrairement à la vitesse initiale globale ([8]), la vitesse initiale $v_0^{CH_4}$ de formation des traces de méthane est indépendante du rapport s/v du réacteur en pyrex ($0,8 \leqq s/v\ cm^{-1} \leqq 10,5$) et n'est pas modifiée par le dépôt de PbO sur les parois; dans ces conditions, le processus (1) est donc bien homogène.

Nous avons déterminé $v_0^{CH_4}$ à diverses pressions initiales d'éthane.

Or, on a

$$(B) \qquad k_1 = \frac{1}{2}\frac{v_0^{CH_4}}{(C_2H_6)_0}.$$

La courbe B représente les variations de k_1, ainsi évalué, avec la pression initiale d'éthane. On voit que k_1 augmente tout d'abord avec cette pression, puis en devient pratiquement indépendant au-delà de 100 torr environ, en assez bon accord avec les observations d'autres auteurs ([7]). A basse pression d'éthane, l'addition de gaz carbonique fait croître k_1.

En vertu du principe de microréversibilité, ces résultats sont compatibles avec ceux donnés au paragraphe 1 à propos de la constante $k_{\beta\beta}$ de combinaison de deux radicaux CH_3. [processus inverse du processus (1)].

(*) Séance du 14 octobre 1968.

([1]) M. Eusuf et K. J. Laidler, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 1851. — K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 2e édition, 1965, Me Graw Hill Book Co. — M. H. Back, M. Eusuf et K. J. Laidler, *The Chemistry of the ether linkage* (S. Patai, éd.), 1967, Interscience Publishers, p. 193.

([2]) G. M. Côme, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 548; *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 23, 1968 (sous presse). — G. M. Côme, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 836.

([3]) F. Baronnet, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 937.

([4]) M. Letort, *J. Chim. phys.*, 34, 1937, p. 265 et 355. — M. Niclause, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 9, 1954, p. 327 et 419.

([5]) J. Engel, A. Combe, M. Letort et M. Niclause, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 453.

([6]) K. J. Laidler et M. T. H. Liu, *Proc. Roy. Soc.*, A 297, 1967, p. 365. — M. T. H. Liu et K. J. Laidler, *Canad. J. Chem.*, 46, 1968, p. 479.

([7]) C. P. Quinn, *Proc. Roy. Soc.*, A 275, 1963, p. 190. — M. C. Lin et M. H. Back, *Canad. J. Chem.*, 44, 1966, p. 505 et 2357. — A. B. Trenwith, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1538 et 63, 1967, p. 2452.

([8]) J. Fusy, G. Scacchi, R. Martin, A. Combes et M. Niclause, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2223.

(*Laboratoires de Chimie générale et de Chimie radicalaire,*
E. R. A. n° 136,
1, *rue Grandville*, 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CATALYSE. — *Corrélations entre les propriétés électriques et les propriétés catalytiques de la thorine pure et de la thorine modifiée par le cérium.* Note (*) de MM. **Bernard Claudel** et **Jean Véron**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude des variations que subissent les propriétés électriques et catalytiques de la thorine pure et de la thorine modifiée par le cérium en fonction de différents traitements thermiques établit le parallélisme de ces variations.

Nous soumettons l'oxyde de thorium pur et l'oxyde de thorium contenant 1 % en poids d'oxyde de cérium aux expériences successives suivantes :

1. Chauffage sous la pression de 160 torr d'oxygène à 500°C pendant 20 h, et mesure des variations en fonction de la température T et sous la même pression d'oxygène, de la conductivité électrique σ du solide A obtenu.

2. Chauffage sous 10^{-6} torr à 500°C pendant 20 h et pour le solide B obtenu à l'issue des expériences 1 et 2, mesures des variations de σ en fonction de T sous cette même pression.

3. Chauffage sous la pression de 200 torr d'hydrogène à 500°C pendant 20 h, désorption à la même température et pendant le même temps, et pour le solide C obtenu à l'issue des expériences 1, 2 et 3, mesure des variations de σ en fonction de T sous 10^{-6} torr.

4. Nouveau chauffage sous hydrogène, nouvelle désorption et pour le solide D obtenu à l'issue des expériences 1, 2, 3 et 4, nouvelle mesure de σ en fonction de T sous 10^{-6} torr.

Nous constatons que pour la thorine « pure », les droites log σ en fonction de 1/T se situent l'une par rapport à l'autre comme l'indique la figure 1. Le solide étant un semi-conducteur de type *p* par suite d'un excès d'oxygène fortement chimisorbé [1], nous interprétons ces positions respectives par la perte de cet oxygène au fur et à mesure des traitements successifs.

D'autre part, les paramètres σ_0 et E de l'expression

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

vérifient généralement la relation

$$\ln \sigma_0 = a + bE$$

[loi de Meyer-Neldel [2]] lors des modifications successives apportées au solide. C'est ce que nous constatons dans notre cas (points A, B, C, D de la figure 2).

Dans le cas de la thorine contenant du cérium les points correspondants A', B', C', D' se placent sur la même droite, avec $b = 0{,}48$ mole/kcal,

ce qui semble indiquer que ce solide ne diffère du précédent que par la quantité d'oxygène excédentaire ou la force de liaison de cet oxygène avec la surface.

Nous avons par ailleurs mesuré la vitesse de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone au contact de ces oxydes, soit au stade B, soit

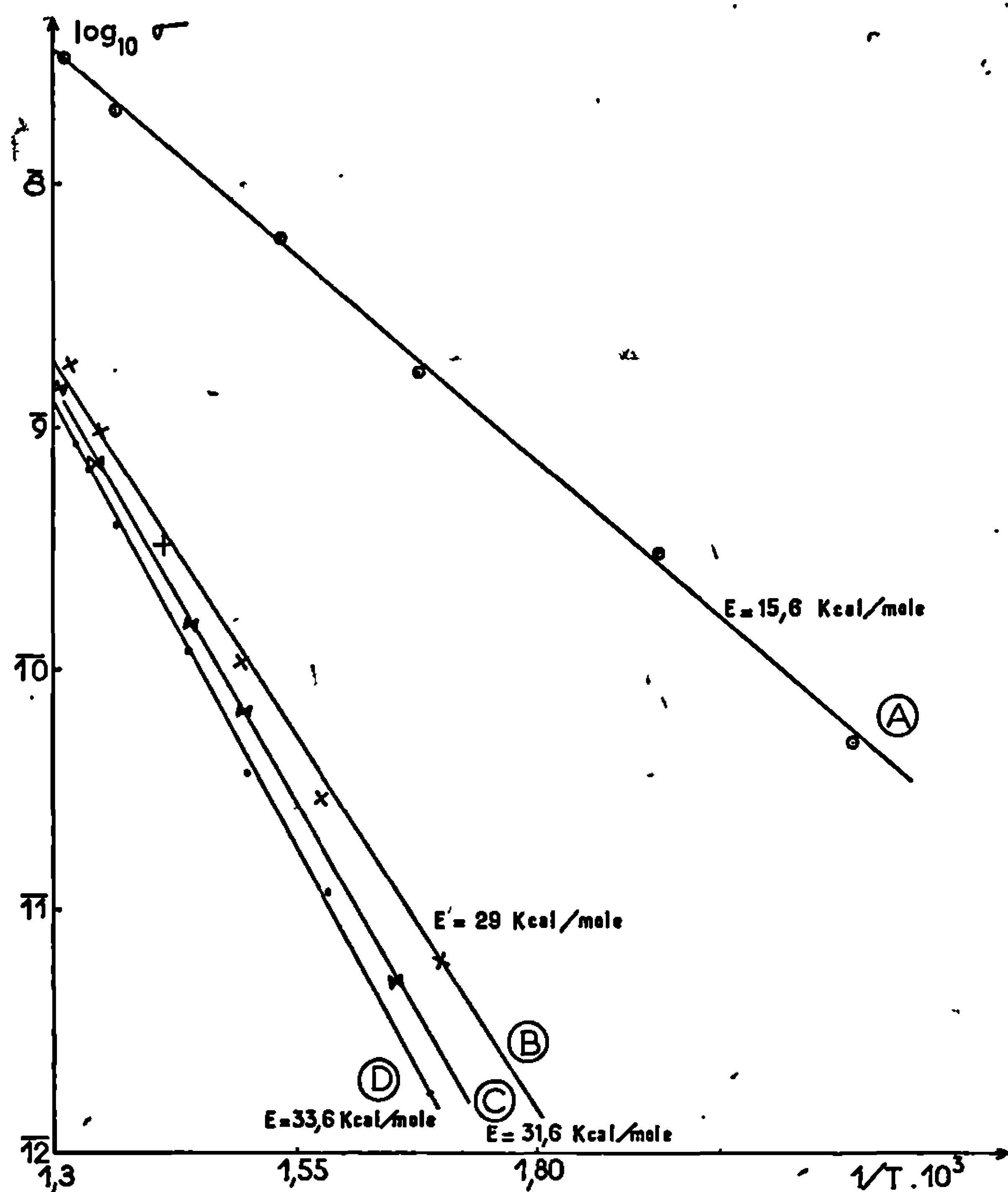


Fig. 1. — Variations de la conductivité de la thorine en fonction des traitements subis.

au stade C ce qui permet de déterminer la vitesse spécifique K et de vérifier la loi d'Arrhenius :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right).$$

Pour les quatre solides étudiés (B, C, B', C') nous avons constaté la validité de la loi dite de compensation de Constable [3] :

$$\ln K_0 = A + B E',$$

avec B = 0,49 mole/kcal (*fig.* 3), donc B = *b* aux incertitudes expérimentales près.

L'égalité de ces coefficients peut être interprétée de la manière suivante : $1/T_0 = bR$ représente l'abscisse du point où viennent concourir les droites de la figure 1. A cette température, tous les solides ont donc la même conductivité. Puisque $b = B$, c'est donc que les droites $\ln K = f(1/T)$ concourent en un point dont l'abscisse est aussi $1/T_0$. Donc à la température

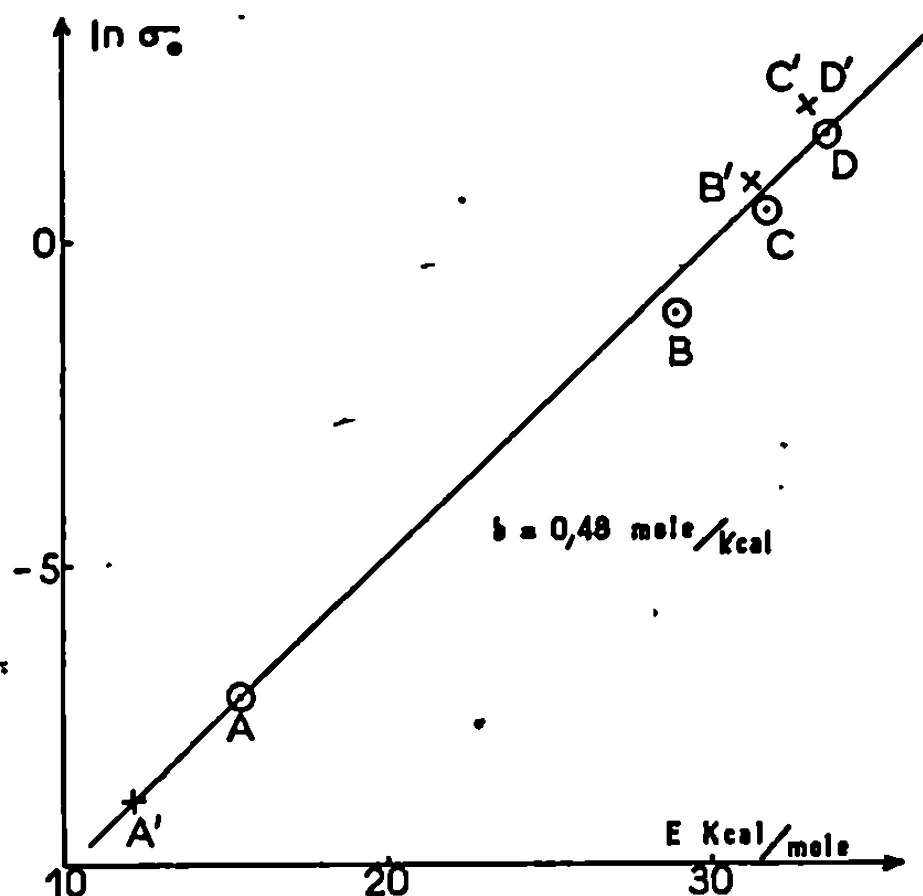


Fig. 2.

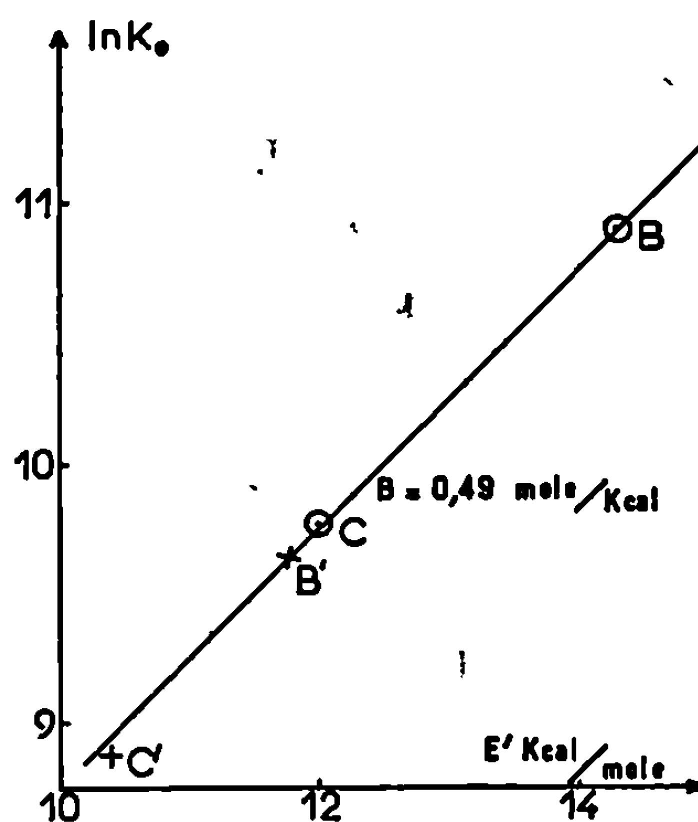


Fig. 3.

Fig. 2. — Vérification de la loi de Meyer-Neldel : $\ln \sigma_0 = a + bE$.

Fig. 3. — Vérification de la loi de Constable : $\ln K_0 = A + BE'$.

T_0 tous les solides ont même conductivité électrique et même activité catalytique.

Cette corrélation paraît militer en faveur de la validité de la théorie électronique de la catalyse (4) dans le cas des oxydes que nous étudions, et permettre en particulier la prévision de leur activité catalytique à partir de leur conductivité électrique.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) B. Claudel, F. Juillet, Y. Trambouze et J. Véron, *Proc. Third Intern. Cong. Catalysis*, Amsterdam, 1964, North Holland, Pub. Ed., p. 214.

(2) W. Meyer et Neldel, *Phys. Z.*, 38, 1937, p. 1014.

(3) F. H. Constable, *Proc. Roy. Soc.*, A, 108, 1923, p. 355; A. B. Chekter et J. S. Machkovsky, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 72, 1950, p. 339; E. Cremer, *Advances in Catal.*, 7, 1955, p. 75.

(4) T. Wolkenstein, *Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs*, Masson, Paris, 1961.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

PHOTOCHIMIE. — *Nouveaux systèmes de* NSe *émis dans la réaction chimiluminescente de l'azote activé sur les chlorures de sélénium.* Note (*) de

Mlle ODILE DESSAUX et M. PIERRE GOUDMAND, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse vibrationnelle des bandes émises dans la réaction de l'azote activé sur les chlorures de sélénium permet de déterminer quatre systèmes de bandes du radical diatomique NSe que les auteurs attribuent aux transitions Y (5/2) — $X^2\Pi_{3/2}$, Y′ (3/2) — $X^2\Pi_{1/2}$, Y′ (3/2) — $X^2\Pi_{3/2}$ et $Z^2\Sigma$ — $X^2\Pi$. Dans le cas des états $X^2\Pi$ et $Z^2\Sigma$, un nombre suffisant de niveaux vibrationnels est obtenu permettant de déterminer les constantes vibrationnelles associées.

Dans une précédente publication (1) nous avons signalé l'existence d'une réaction chimiluminescente de l'azote activé sur les chlorures de sélénium; son spectre a permis de mettre en évidence deux sous-systèmes d'une vingtaine de bandes au total, attribués au nouvel émetteur NSe. Il s'agissait d'une transition entre un état excité de multiplicité 2 (Y et Y′) vers les deux composantes $^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental $X^2\Pi$ de répartition électronique externe :

$$\ldots, (z\sigma)^2 (y\sigma)^2 (x\sigma)^2 (w\pi)^4 (v\pi).$$

Un début d'analyse vibrationnelle montre que les pulsations de Y et Y′ ne sont pas égales. Ce fait peut être expliqué ainsi : la molécule NSe étant relativement lourde, l'importance du couplage spin-orbite augmente vis-à-vis du couplage interélectronique lors du passage de l'état fondamental de la molécule vers un état excité. Ce dernier est alors dans le type de couplage *c* de Hund (2) et peut être considéré comme donnant lieu à deux états distincts lorsque la multiplicité est égale à 2.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — La différence essentielle avec le système expérimental décrit précédemment (1) consiste à utiliser comme chambre à réaction, un tube de « pyrex » terminé à l'une de ses extrémités par une fenêtre de quartz et à l'autre par un miroir.

Les spectres observés couvrent la région comprise entre 3 600 et 5 600 Å. Soixante bandes dont les nombres d'onde sont mesurés avec une précision de 3 cm^{-1} se classent en quatre systèmes $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$, $\langle c \rangle$ et $\langle d \rangle$ (tableaux I et II).

ÉTAT INFÉRIEUR DES TRANSITIONS. — Les différences $\Delta G''$ [(2), p. 95] prises sur une même colonne verticale semblent très voisines dans les quatre schémas vibrationnels proposés, définissant ainsi des valeurs très voisines pour $\Delta^2 G''$. On peut en conclure que l'état inférieur est le même dans les quatre transitions : $X^2\Pi$ ($^2\Pi_{1/2}$ ou $^2\Pi_{3/2}$) et que, la valeur de v'' étant connue à une unité près : $\omega''_e x''_e \simeq 6$ cm^{-1} et $\omega''_e \simeq 995$ cm^{-1}.

TABLEAU I.

	Système <*c*> : $Y'\frac{3}{2} - X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$.				*Système* <*b*> : $Y'\frac{3}{2} - X^2\Pi_{\frac{3}{2}}$.			*Système* <*a*> : $Y\frac{5}{2} - X^2\Pi_{\frac{3}{2}}$.		
v''. v'....	0.		1.	2.	0.		1.	0.		1.
0.........	–		–	–	–		–	–		–
1.........	–		–	–	–		–	–		–
2.........	–		–	26 476	–		–	24 715	–	–
								946		
3.........	–		24 865	–	25 187	–	–	23 769	610	24 379
			949		946			947		944
4.........	**23 260**	656	**23 916**	–	24 241	659	24 900	**22 822**	613	**23 435**
	934		934		936		943	932		932
5.........	**22 326**	656	**22 982**	–	23 305	652	23 957	**21 890**	613	**22 503**
	922		921		920		917	918		917
6.........	**21 404**	657	**22 061**	–	22 385	655	23 040	**20 972**	614	**21 586**
	910		913		906		914	913		
7.........	**20 494**	654	**21 148**	–	21 479	647	22 126	**20 059**	–	–
	903				908			898		
8.........	**19 591**	–	–	–	20 571	–	–	**19 161**	628	**19 789**
	888				880			886		898
9.........	**18 703**	657	**19 360**	–	19 691	–	–	**18 275**	616	**18 891**
	877		881							879
10.........	**17 826**	653	**18 479**	–	–		–	–		18 012
			859							
11.........	–	–	17 620	–	–		–	–		–

Les bandes en chiffres gras ont été observées par les auteurs dans un précédent travail (1).

TABLEAU II.

Système <*d*> : $Z^2\Sigma - X^2\Pi$.

v''. v'....	0.		1.		2.		3.		4.
0.........	–		–		–		–		–
1.........	–		–		–		28 748	625	29 373
							950		
2.........	–		–		27 130	668	27 798		–
					954		947		
3.........	–		25 479	697	26 176	675	26 851	635	27 486
			950		945				940
4.........	–		24 529	702	25 231		–		26 546
			931		936				
5.........	22 859	739	23 598	697	24 295	–	–		–
	921		920						
6.........	21 938	740	22 678	–	–		–		–
	909		918						
7.........	21 029	731	21 760	697	22 457	–	–		–
			899		896				
8.........	–		20 861	700	21 561	–	–		–

ÉTATS SUPÉRIEURS DES TRANSITIONS. — $\langle a \rangle$: les deux seules séquences observées de l'état supérieur ne permettent que la détermination de $\Delta G'(0+1/2) \simeq 615\ \text{cm}^{-1}$.

$\langle b \rangle$ et $\langle c \rangle$: les deux valeurs de $\Delta G'(0+1/2) \simeq 654\ \text{cm}^{-1}$ sont très voisines : ces systèmes constituent deux transitions d'un même état supérieur vers les deux sous-états fondamentaux : $X^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Pi_{3/2}$. On en déduit l'écart énergétique résultant du dédoublement de cet état fondamental : $\simeq 970\ \text{cm}^{-1}$, du même ordre de grandeur que celui de la molécule isoélectronique : AsO ($1026\ \text{cm}^{-1}$).

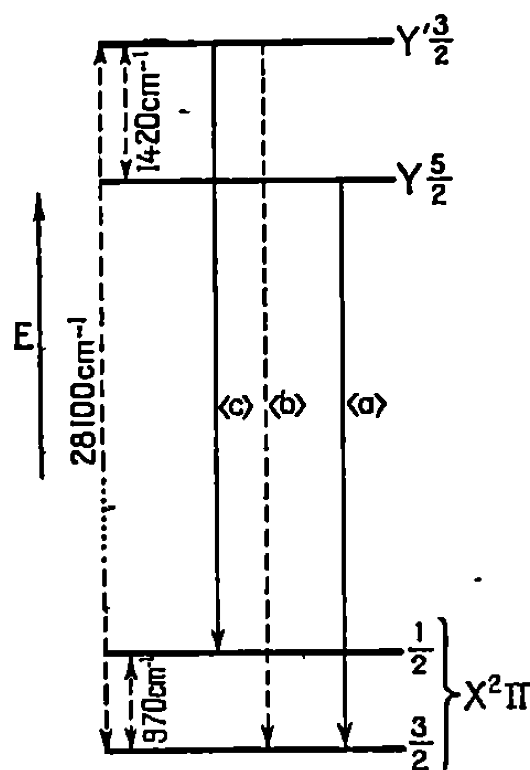


Diagramme énergétique relatif aux états : 3/2, 5/2 et $X^2\Pi$ de la molécule NSe

$\langle d \rangle$: quatre niveaux vibrationnels v' étant observés, il est possible de proposer les constantes vibrationnelles de cet état :

$$\omega'_e x'_e = 17\ \text{cm}^{-1}, \qquad \omega'_e = 770\ \text{cm}^{-1}.$$

INTERPRÉTATIONS. — A. L'examen des grandeurs vibrationnelles attachées à ces quatre systèmes permet de souligner la similitude des trois systèmes $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$ et $\langle c \rangle$. En tenant compte de la remarque qui range les états excités de NSe dans le cas *c* de Hund, $\langle a \rangle$ serait la transition d'un état excité Y vers un sous-niveau de l'état fondamental, $\langle b \rangle$ et $\langle c \rangle$ seraient des transitions d'un état Y', associé à Y dans le cas *c* de Hund, vers les deux sous-niveaux de l'état fondamental.

Nature de Y *et* Y'. — Deux hypothèses peuvent être formulées sur ces états, il s'agit :

1° d'états 1/2 et 3/2 en corrélation avec un état $^2\Pi_u$ (dans le cas *a* de Hund);

2° d'états 3/2 et 5/2 en corrélation avec un état $^2\Delta_u$.

La première possibilité est à écarter : les règles de sélection permettent de prévoir quatre systèmes entre ces deux états et un état $^2\Pi_u$. La seconde,

par contre, rend parfaitement compte de l'existence des trois transitions :

$$Y\frac{5}{2} \to X^2\Pi_{\frac{3}{2}}, \quad Y'\frac{3}{2} \to X^2\Pi_{\frac{3}{2}} \quad \text{et} \quad Y'\frac{3}{2} \to X^2\Pi_{\frac{1}{2}}.$$

L'étude de la répartition des intensités entre les trois systèmes confirme ce point de vue : le second, qui aurait été interdit si Y et Y′ se rangeaient dans le cas *a* de Hund, est moins intense que les deux autres.

Dans ces conditions on peut représenter les transitions sur un diagramme sur lequel on remarque :

1° que le dédoublement des états est « inverse »;

2° que l'écart énergétique entre Y et Y′ est de 1420 cm^{-1}.

B. Le système ⟨*d*⟩ apparaît isolé : il pourrait avoir comme origine un état supérieur $Z^2\Sigma$. Cette hypothèse semble confirmée par des considérations relatives aux énergies de dissociation des deux états Z et $^2\Pi$ déduites de l'approximation de Birge-Sponer. On montre que les deux états se dissocient en $N(^4S)$ et $Se(^3P)$: les états doublets résultant de cette combinaison sont $^2\Pi$ (fondamental) et $^2\Sigma$.

$Z^2\Sigma$ serait analogue à l'état $A^2\Sigma^+$ de la molécule isoélectronique AsO et appartiendrait à la configuration électronique excitée :

$$\ldots \quad (z\sigma^2)\,(y\sigma^2)\,(x\sigma)\,(w\pi)^4\,(v\pi)^2.$$

Les résultats ci-dessus relatifs à quatre systèmes de NSe seront approfondis par une étude sous grande dispersion de ces bandes possédant une structure rotationnelle.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(¹) P. Goudmand et O. Dessaux, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 135.

(²) G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. I : Spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1959.

(O. D. : *Laboratoire de Cinétique chimique,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e;*
P. G. : *Laboratoire de Photochimie, Chimie physique,*
B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Origine probable du dédoublement de la bande d'absorption infrarouge correspondant à la vibration de valence antisymétrique* (B_1) *des carbonyles de* N-*phénylphtalimides*. Note (*) de MM. **Christian Fayat** et **Michel Guerro**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous montrons que le dédoublement de la bande du groupement carbonyle est le résultat d'une résonance de Fermi entre la vibration fondamentale de valence des groupements carbonyles (B_1) et une bande de combinaison probablement due aux vibrations de valence des carbones du cycle imidique. La constante d'interaction entre les deux niveaux est voisine de 10 cm^{-1} pour les molécules en solution.

Le spectre infrarouge des imides cycliques à cinq maillons, substitués ou non sur l'atome d'azote du cycle, présente, généralement, dans la zone des vibrations de valence des carbonyles, deux bandes d'absorption simples : l'une, de faible intensité et de fréquence élevée, correspond à la vibration

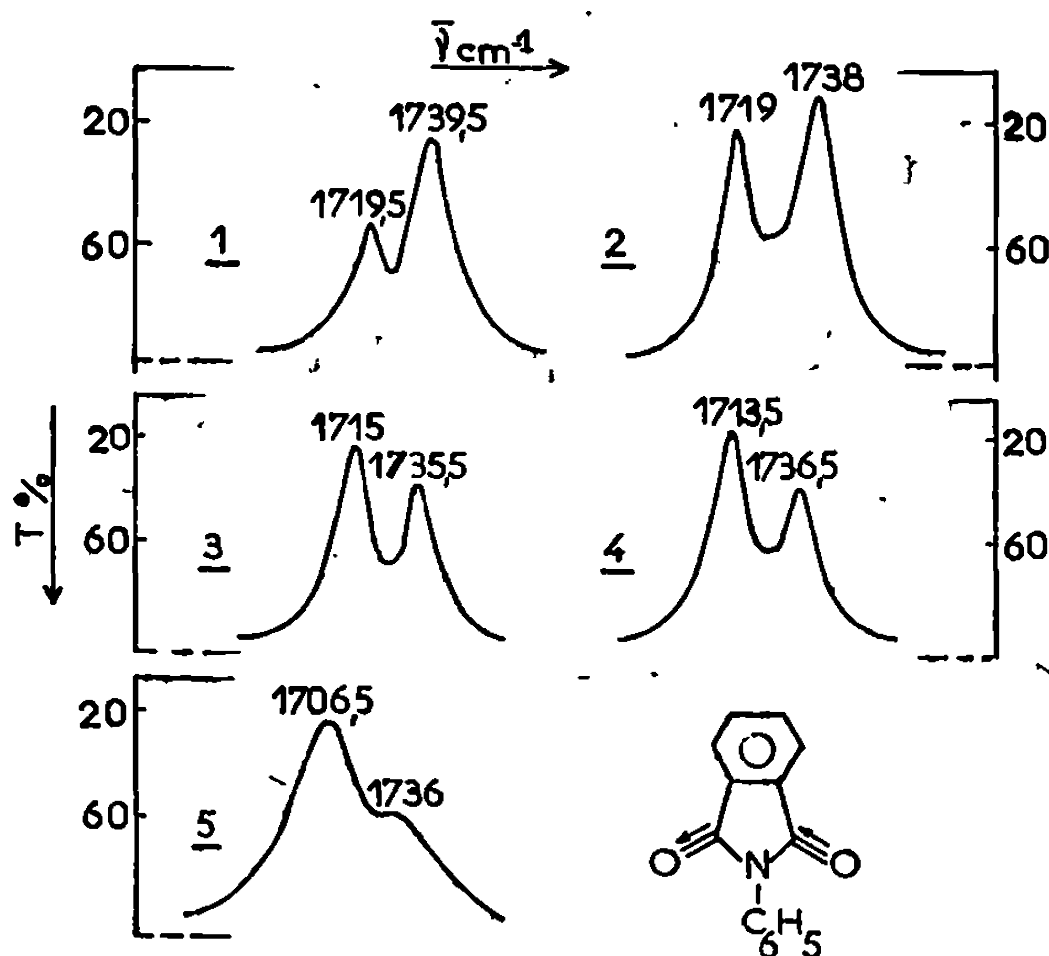


Fig. 1. — Influence des solvants sur l'absorption de la vibration de valence B_1 des carbonyles : 1, cyclohexane; 2, tétrachlorure de carbone; 3, chloroforme; 4, diméthylsulfoxyde; 5, nujol.

symétrique (A_1) du groupe des carbonyles couplés; l'autre, de forte intensité mais de fréquence moindre (environ 65 cm^{-1} plus basse, dans les imides N-phénylés), correspond à la vibration antisymétrique (B_1) des groupements carbonyles [1].

Étude du N-phénylphtalimide (*fig.* 1). — Le spectre des phtalimides N-phénylés (substitués ou non sur le radical benzénique attaché à l'atome d'azote) révèle un dédoublement de la bande du groupement carbonyle intense de symétrie (B_1). D'autre part, les intensités relatives des composantes du doublet sont très sensibles à la nature de la solvatation (*fig.* 1). Nous

TABLEAU.

Résultats portant sur le doublet $\bar{\nu}_{C=O}(B_1)$ du N-phénylphtalimide.
Les énergies E_{v_1, v_2, v_3} sont en cm^{-1} (*).

			Valeurs expérimentales.		Valeurs calculées. Niveaux non perturbés.		
(**).		Niveaux perturbés.	(***). I_α / I_β	Niveaux de combinaison (B_1). $E_{010} + E_{001} = E_{011}$.	(a) $\nu_{C=O}$ (B_1). E_{100}.	(b) Combinaison. E_{011}.	$E_{100,011}$.
1...	α	1719,5 (0, 1, 1)′	0,62	—	1732,6	1726,4	9,9
	β	1739,5 (1, 0, 0)′					
2...	α	1719 (0, 1, 1)′	0,96	847 + 881 = 1728,0	1728,7	1728,3	9,5
	β	1738 (1, 0, 0)′					
3...	α	1715 (1, 0, 0)′	2,12	847,3 + 881,4 = 1728,7	1721,5	1729,0	10,1
	β	1735,5 (0, 1, 1)′					
4...	α	1713,5 (1, 0, 0)′	3,19	849,5 + 882,5 = 1732,0	1719,0	1731,0	11,4
	β	1736,5 (0, 1, 1)′					
5...	α	1706,5 (1, 0, 0)′	4 (+)	849 + 881,7 = 1730,7	1712,4	1730,1	14,5
	β	1736 (0, 1, 1)′					

(*) Nous désignons les niveaux d'énergies par trois nombres quantiques v_1, v_2, v_3 où v_1 se rapporte au mode de vibration de valence antisymétrique des groupes carbonyles $\bar{\nu}_{C=O}(B_1)$, v_2, v_3 aux mouvements du squelette carboné.

(**) La nature des solvants est indiquée sur la figure 1.

(***) Rapport des intensités intégrées.

(+) Valeur approximative.

avons pensé que l'explication de ce phénomène résidait dans une perturbation du niveau excité (1, 0, 0) de la vibration fondamentale (B_1) par le niveau excité d'une vibration à déterminer. Dans cette hypothèse, nous avons déterminé, par la méthode des perturbations, les énergies théoriques des niveaux non perturbés ainsi que l'élément matriciel d'interaction $E_{1,0,0;0,1,1}$ (tableau). Il y a coïncidence entre le niveau d'énergie calculé $E_{0,1,1}$ de la bande entrant en résonance avec le niveau de la bande fondamentale $E_{1,0,0}(B_1)$ et le niveau 848 cm^{-1} + 881 cm^{-1} (*fig.* 2).

Les bandes à 848 cm^{-1}, de moyenne intensité, et à 881 cm^{-1}, de forte intensité, peuvent correspondre aux vibrations fondamentales de valence C—C du squelette imidique. Cette attribution tient compte des conclusions tirées de l'étude du maléimide ([2]) présentant deux bandes à 899 cm^{-1} (moyenne) et 852 cm^{-1} (forte) imputées à des vibrations du squelette carboné, de l'étude de l'anhydride maléique ([3]), dont les vibrations de valence C—C sont à 889 cm^{-1} (B_1) (forte) et 866 cm^{-1} (A_1) (moyenne), et de l'étude de la 2-pyrrolidone ([4]) dont les bandes d'absorption entre 800 et 1000 cm^{-1} ont été essentiellement attribuées aux vibrations C—C du cycle.

Dans le but de vérifier l'hypothèse que nous avons formulée, nous comparons l'évolution (en grandeur et en direction) des fréquences non perturbées (calculées) de la vibration fondamentale $E_{1,0,0}(\bar{\nu}_{C=O})$ à l'évolution des fréquences $\bar{\nu}_{C=O}(B_1)$ (non perturbées) d'une molécule modèle,

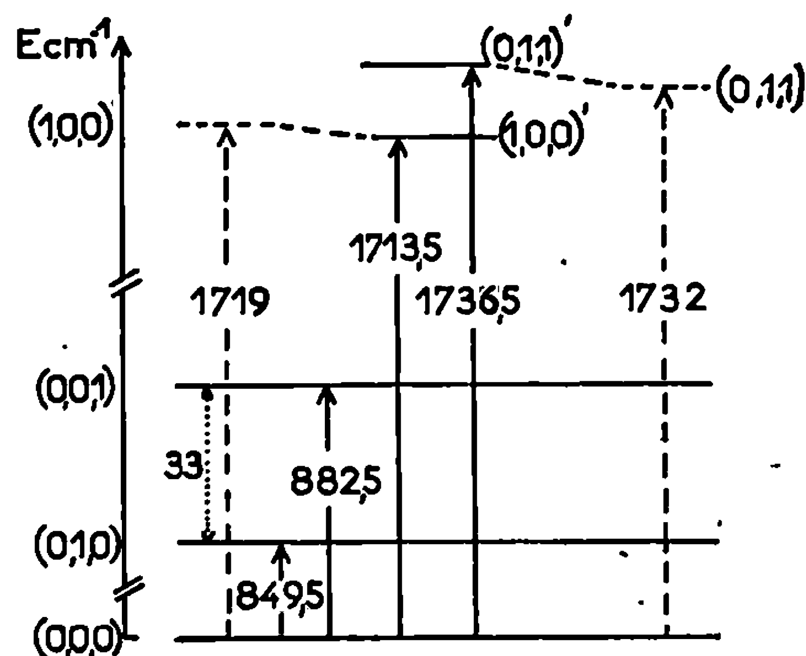


Fig. 2. — Résonance de Fermi entre les niveaux (1, 0, 0) et (0, 1, 1). Les niveaux non perturbés sont dédoublés en deux niveaux (0, 1, 1)' et (1, 0, 0)'. Cette résonance est prouvée par l'étude des fréquences et de l'intensité intégrée du doublet dont on compare les valeurs à celles d'une molécule modèle. Les valeurs indiquées sur la figure sont celles correspondant à la solution du N-phénylphtalimide dans le diméthylsulfoxyde.

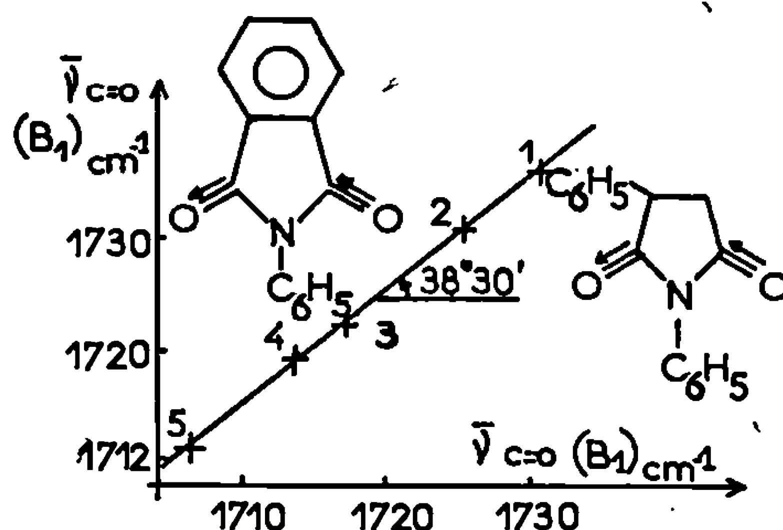


Fig. 3. — Évolution comparée de la fréquence $\bar{\nu}_{C=O}$ non perturbée (calculée) du N-phénylphtalimide en fonction de la fréquence expérimentale $\bar{\nu}_{C=O}$ d'une molécule de référence, le N-phényl α-phénylsuccinimide, examinée dans les mêmes solvants. Coefficient de corrélation linéaire : 0,9993.

le N-phényl α-phénylsuccinimide, dans les mêmes solvants. Dans de telles molécules comparables, on peut s'attendre à une influence comparable des solvants sur les fréquences de la vibration carbonyle ([1]). La figure 3 révèle bien, en effet, l'existence d'une liaison linéaire quasiment rigide entre la fréquence $\bar{\nu}_{C=O}(B_1)$ (niveau $E_{1,0,0}$) du N-phénylphtalimide et la fréquence $\bar{\nu}_{C=O}(B_1)$ du N-phényl α-phénylsuccinimide. En outre, la somme des intensités des composantes du doublet du N-phénylphtalimide égale à $7,65.10^4$ mole^{-1}.l.cm^{-2} [soit $(3,88 + 3,77).10^4$ mole^{-1}.l.cm^{-2}] est très

voisine de la valeur observée ($7,60.10^4$ mole^{-1}.l.cm^{-2}) pour la bande d'absorption unique, c'est-à-dire non perturbée, $\bar{\nu}_{C=O}(B_1)$ du N-phényl α-phénylsuccinimide, en solution dans le tétrachlorure de carbone.

De ce fait, l'hypothèse d'une résonance de Fermi à l'origine du dédoublement de la bande carbonyle $\bar{\nu}_{C=O}(B_1)$ du N-phénylphtalimide se trouve encore renforcée par ce résultat.

En conclusion, nous pensons, aussi, que les spectres des N-phénylphtalimides substitués (*fig.* 1) qui, dans la zone 1700-1740 cm^{-1}, présentent un doublet dont le profil et l'évolution sont comparables à ceux que nous venons d'examiner, sont justiciables de la même explication.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) C. Fayat, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, 1967.
(2) T. Uno et K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 276.
(3) P. Mirone et P. Chiorboli, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 1425.
(4) M. Rey-Lafon, M. T. Forel et J. Lascombe, *J. Chim. Phys. Chim. Biol. Fr.*, 64, 1967, p. 1435.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° B 31, 35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude, par microscopie électronique à fond noir de Bragg, des alliages fer-aluminium riches en fer.* Note (*) de M. LUCIEN RIMLINGER, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen au microscope électronique par transmission confirme que le diagramme de transformation des alliages fer-aluminium à moins de 40 at. Al % est du type péritectoïde classique.

Nous avons montré par analyse radiocristallographique sur alliages trempés et sur alliages maintenus à la température d'équilibre, par thermodilatométrie et analyse thermomagnétique [(1) à (4)] que le diagramme de transformations des alliages fer-aluminium est du type péritectoïde (*figure*). Nous avons particulièrement insisté sur la présence, à 546°C, d'un palier s'étendant depuis la teneur de 21,7 at. Al % jusqu'à la teneur de 26,2 at. Al %. L'existence de ce palier vient d'ailleurs d'être confirmée tout récemment encore (5). Cependant, certains auteurs [(6), (7), (8)] ont vivement contesté notre description qui entraîne, en particulier, l'individualisation des domaines biphasés ($Fe_3Al + FeAl$) et ($\alpha + FeAl$). Nous avons cru utile d'examiner par microscopie électronique sur lames minces les échantillons [(1), (4)] que nous avions déjà utilisés pour établir le diagramme d'équilibre.

Les conditions d'amincissement électrolytique ont été déterminées par la méthode de Jungmann (9) d'enregistrement des courbes impédance anodique-tension (temps).

Le cliché 1 de la planche I effectué sur l'alliage à 23,8 at. Al % (point 1, *fig.* 1) et les clichés 2 *a* et 2 *b* de cette planche pris sur l'alliage à 28,6 at. Al % (point 2) mettent en évidence la structure antiphase non

EXPLICATION DES PLANCHES.

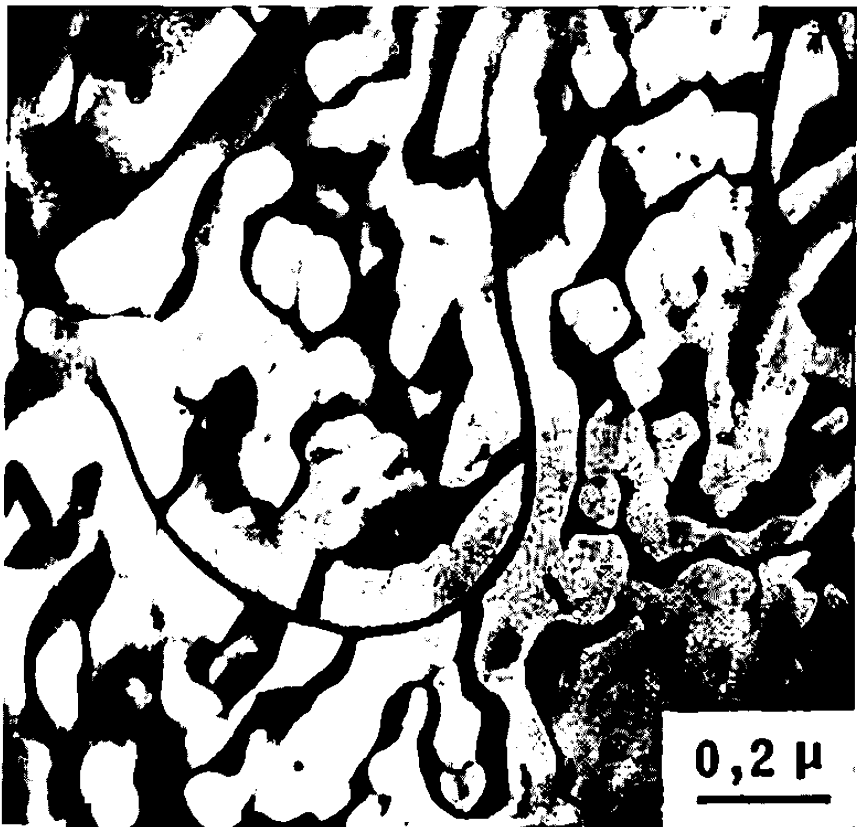
Micrographies électroniques à fond noir (111) de Bragg. V = 100 kV.

Planche I.

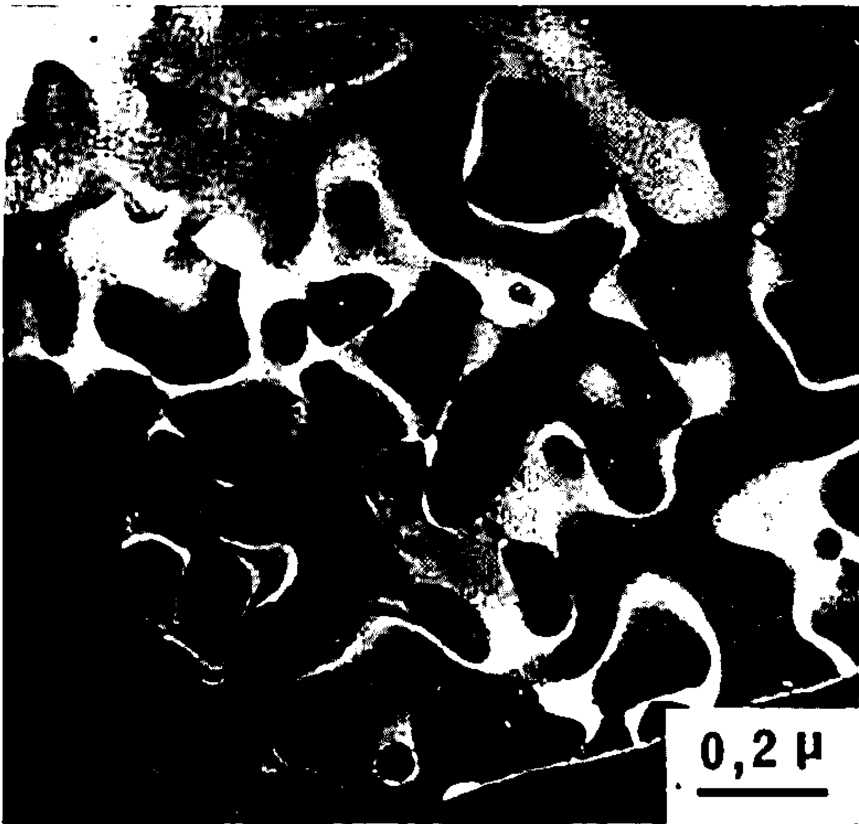
Cliché 1. — Alliage à 23,8 at. Al %. Il montre les deux types de parois antiphases de vecteurs 1/4 ⟨111⟩ et 1/2 ⟨100⟩.

Cliché 2 (*a* et *b*). — Alliage à 28,6 at. Al %. Une même plage, observée avec deux inclinaisons très légèrement différentes, révèle des domaines antiphases avec une inversion de contraste.

Clichés 3 et 4. — Alliages à 22,0 et 31,0 at. Al %. Les cristallites de Fe_3Al apparaissent en clair sur fond sombre. On n'observe aucun phénomène d'inversion de contraste.



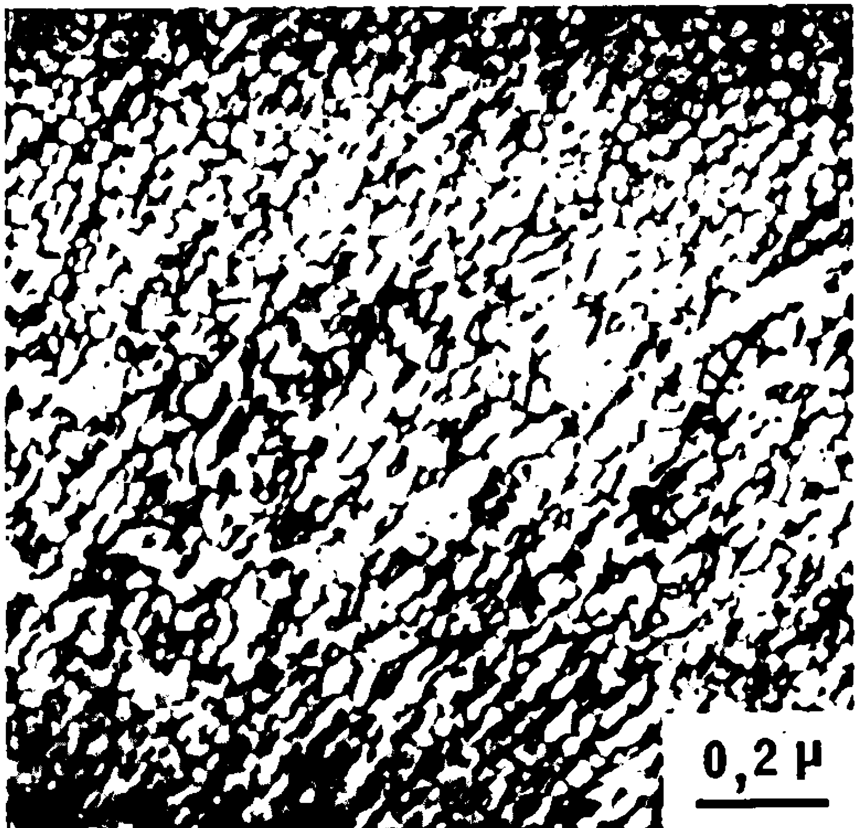
Cliché 1.



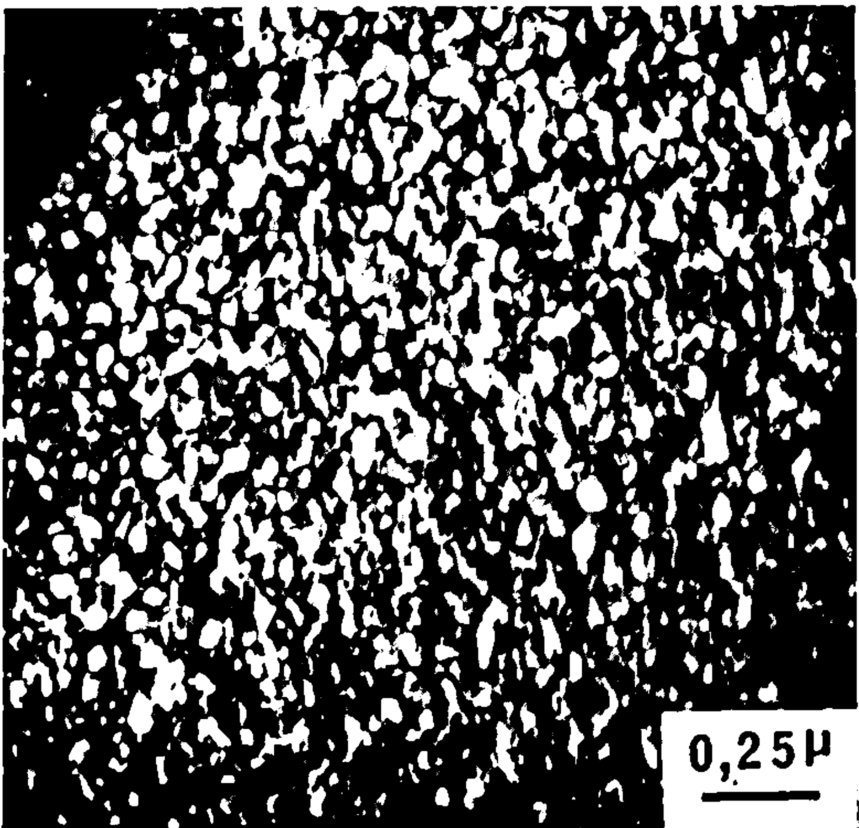
Cliché 2 *a*.



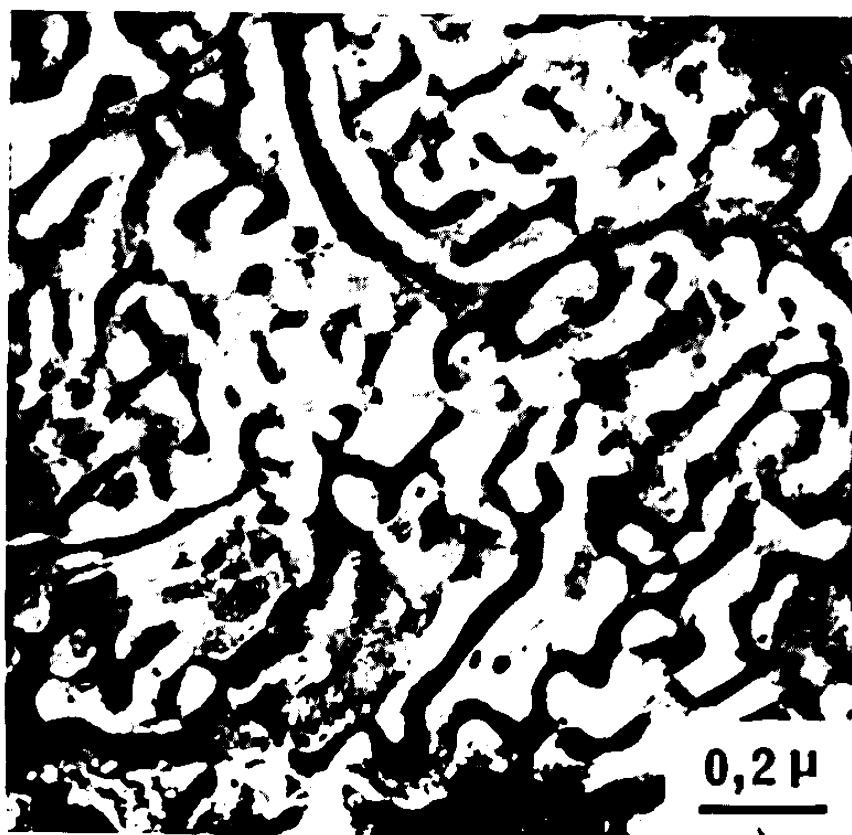
Cliché 2 *b*.



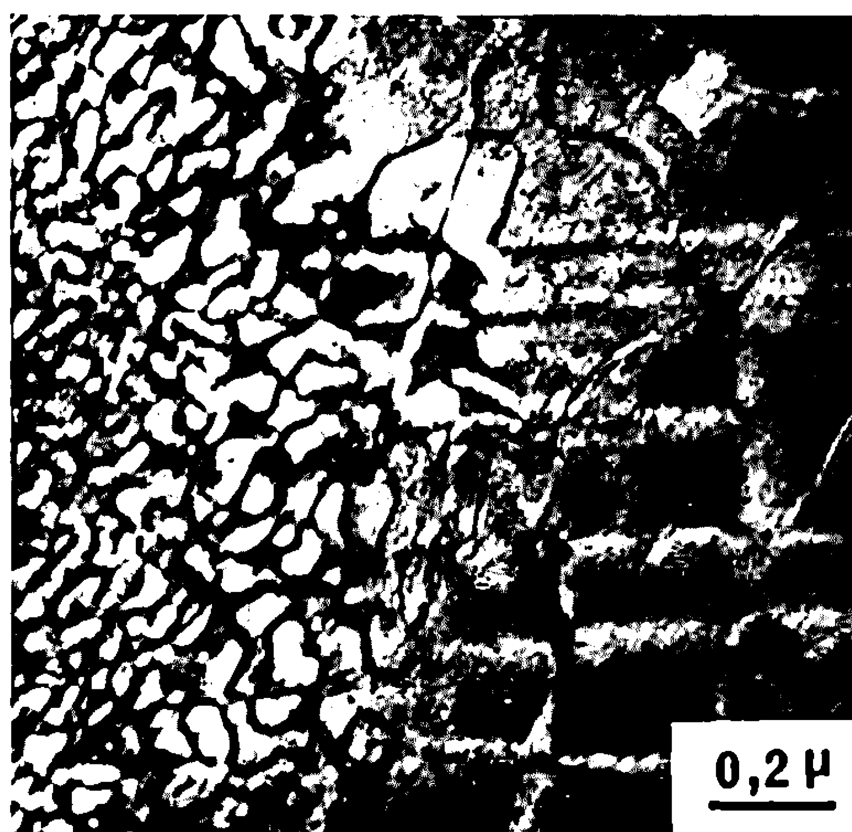
Cliché 3.



Cliché 4.



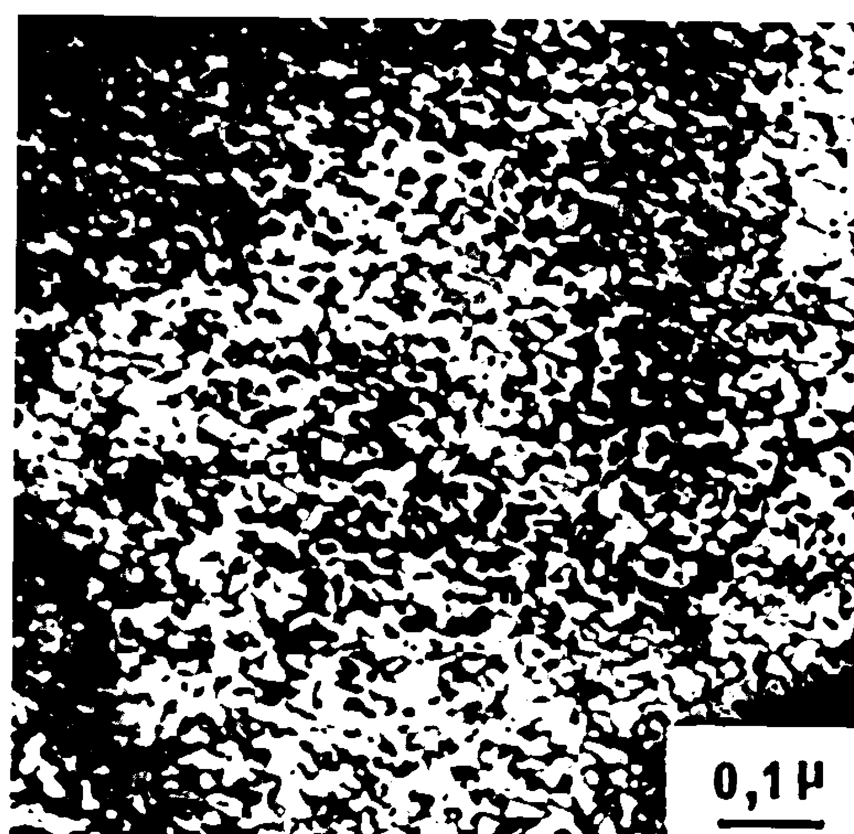
Cliché 5.



Cliché 6.



Cliché 7.



Cliché 8.

Planche II.

Cliché 5. — Alliage à 23,8 at. Al % du cliché 1, observé à 525°C grâce au porte-objet chauffant. La structure antiphase se transforme en une structure de type biphasé : la phase α (en sombre) se rassemble dans les anciennes parois antiphases qui ne présentent plus le phénomène d'inversion de contraste.

Cliché 6. — Alliage à 28,6 at. Al % du cliché 2, observé à 490°C. Sur la même plage, on observe *à droite* l'ancienne structure à antiphases et *à gauche* la nouvelle structure à joints de grains formée à son dépens. Dans le premier cas on observe l'inversion de contraste et pas dans le second.

Cliché 7. — Alliage à 25,6 at. Al %, trempé depuis 573°C. Fond clair. La précipitation de phase α sur les parois antiphases de type B_2 est importante : une ilèche indique la position de la paroi la plus visible (transformation $Fe_3Al \rightarrow \alpha + FeAl$).

Cliché 8. — Alliage à 25,6 at Al. % du cliché 7, revenu et examiné à 500°C grâce au porte-objet chauffant. L'apparition de la phase Fe_3Al se traduit par une germination de très petits domaines antiphases de type DO_3 (transformation $\alpha + FeAl \rightarrow Fe_3Al$).

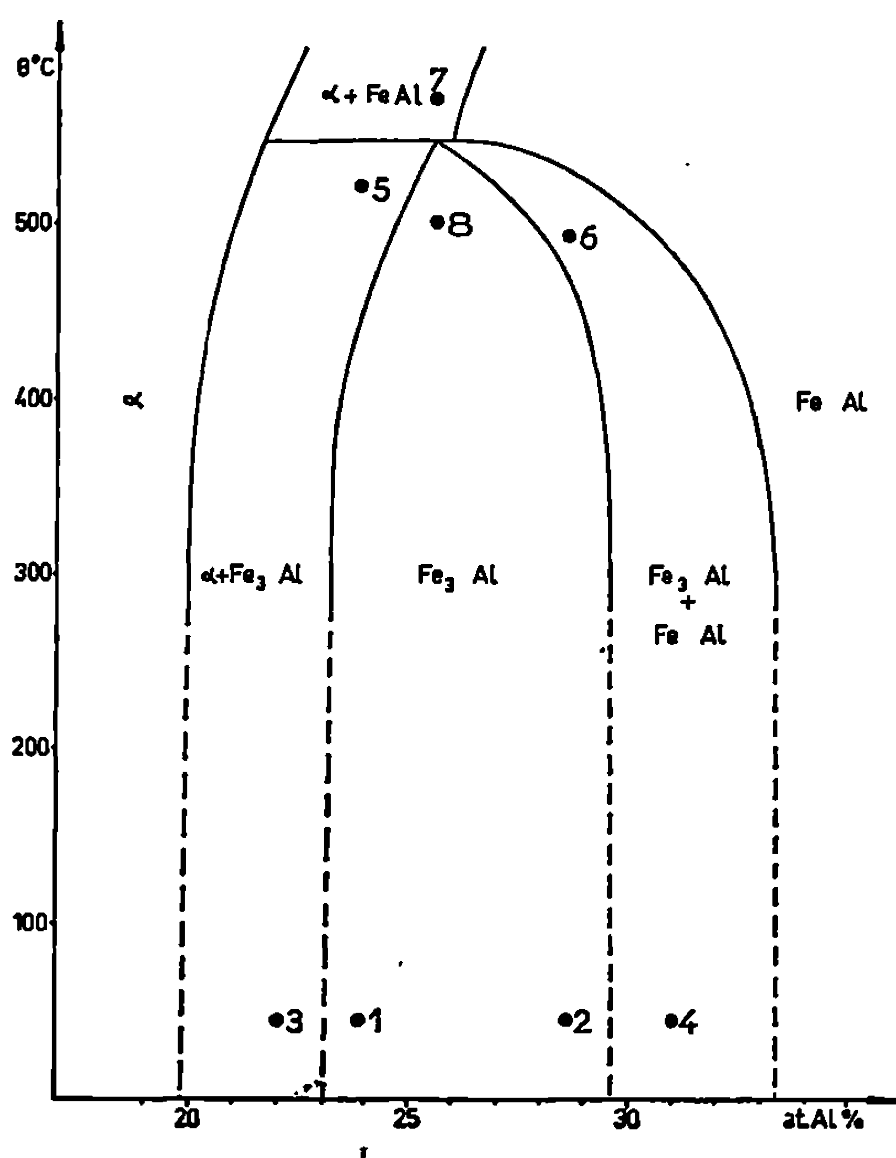


Diagramme de transformations des alliages fer-aluminium d'après Rimlinger [(1) à (4)].

Les points numérotés représentent les états des différents alliages que nous étudions ici. Ils correspondent aux numéros des clichés des planches I et II.

périodique de la phase Fe_3Al (type DO_3 du Strukturbericht). La comparaison des clichés 2 *a* et 2 *b* d'une même plage montre l'inversion de contraste caractéristique des antiphases qui est très sensible à une faible modification de l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident.

Le cliché 3 (*pl.* I) qui représente le mélange de phases ($\alpha + Fe_3Al$) (point 3) et le cliché 4 (*pl.* I) pris sur l'alliage à 31,0 at. Al % (point 4) ont des aspects tout à fait comparables. Nous n'observons ni sur l'un ni sur l'autre de phénomène d'inversion de contraste, ce qui prouve qu'il ne s'agit absolument pas de petits domaines antiphases d'une phase unique. Nous pensons que ces structures sont contituées des mélanges ($\alpha + Fe_3Al$) pour 3 et ($Fe_3Al + FeAl$) pour 4. Lütjering et Warlimont [10] avaient d'ailleurs déjà suggéré cette interprétation pour un alliage à 21,3 at. Al %, voisin du point 3.

Grâce au microfour qui équipe notre microscope électronique nous avons pu observer, à l'équilibre, les états de haute température (points 5, 6, 7 et 8). Nous avons même pu suivre leur formation à partir de la phase unique Fe_3Al et montrer que les parois antiphases se transforment progressivement en contours de grains : l'inversion de contraste disparaît et lorsque la nouvelle phase est rare (points 5 et 6) elle précipite dans les anciennes frontières antiphases devenues joints de grains (clichés 5 et 6, *pl.* II).

Le cliché 7 (*pl.* II) effectué sur l'alliage à 25,6 at. Al % pris à une température un peu supérieure à celle du palier péritectoïde (point 7) met en évidence une fine précipitation de phase α qui apparaît préférentiellement sur les parois antiphases de type B_2 de la matrice FeAl. Sur le même alliage, le cliché 8 (*pl.* II) montre la transformation inverse du mélange ($\alpha + FeAl$) en phase unique Fe_3Al dont la structure antiphase, très fine au moment de son apparition, grossit au cours d'un maintien à 500°C.

Les domaines de mélanges ($\alpha + Fe_3Al$), ($Fe_3Al + FeAl$), ($\alpha + FeAl$) qui figurent sur notre diagramme peuvent donc être mis directement en évidence par microscopie électronique à fond noir ce qui, à notre avis, établit la nature péritectoïde des transformations dont les alliages feraluminium à moins de 40 at. Al % sont le siège.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) L. Rimlinger, A. Pianelli et R. Faivre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 148.
(2) L. Rimlinger, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 500.
(3) L. Rimlinger, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4090.
(4) L. Rimlinger, *Mém. scient. Rev. Metal.*, 64, n° 10, 1967, p. 847.
(5) F. X. Kayser, Publication annoncée par l'auteur (*Acta Metal.*, 15, 1967, p. 1838).
(6) J. M. Gjurasevic et P. Morgand, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1492.
(7) J. M. Gjurasevic et P. Morgand, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1577.
(8) J. M. Gjurasevic et P. Morgand, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 448.
(9) B. Jungmann, *Mém. scient. Rev. Metal.*, 65, n° 2, 1968, p. 113.
(10) G. Lutjering et H. Warlimont, *Z. Metals*, 56, 1965, p. 1.

(Laboratoire de Métallurgie et de Chimie du Solide, associé au C. N. R. S., sous le n° 26, groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Substitution, dans une cassure de fatigue, de facettes cristallographiques aux plages à stries, à la faveur d'une précipitation dense de carbure de titane.* Note (*) de MM. EDMOND MENCARELLI, BERNARD GEFFROY et JACQUES PERTUIS, présentée par M. Paul Bastien.

Des éprouvettes à fût cylindrique de 5,05 mm de diamètre et 20 mm de longueur utile, prélevées dans une barre de 200 mm de diamètre en acier inoxydable austénitique à durcissement structural répondant à la composition chimique du tableau, ont été soumises à des essais de fatigue en traction-compression. Avant ces essais, les éprouvettes avaient subi un traitement de durcissement structural par maintien à 720°C pendant 16 h, la mise en solution préalable à environ 1000°C ayant été opérée sur la barre d'origine. Après ces traitements, les caractéristiques mécaniques usuelles dans le sens long (limite d'élasticité $E_{0,2\%}$: 65,3-68,6 hbar; résistance R : 87,9-90,7 hbar; allongement A : 25 %; résilience U. F. : 8,8-9,0 daJ/cm²) sont normales. En revanche, l'essai de traction-compression dans le même sens de prélèvement met en évidence une endurance anormalement faible, la limite de fatigue f n'étant que de $25,8 \pm 1,6$ hbar, ce qui donne un rapport f/R de 0,29 seulement. Corrélativement, les cassures obtenues à cet essai (*fig.* 1) ne rappellent en rien l'aspect macroscopique usuel des cassures de fatigue, mais montrent, associées à de petites plages mates, des facettes remarquablement planes et brillantes.

C.........	0,045 %	Ni........	25,58 %	Ti........	1,78 %
Si........	0,64 »	Cr........	15,25 »	Va.......	0,2 »
Mn.......	0,93 »	Mo.......	1,18 »		

Ces observations sont d'ailleurs particulières à la barre utilisée pour la confection des éprouvettes, l'acier de la nuance en cause se comportant habituellement de manière normale sous sollicitation cyclique.

Des examens micrographiques sur coupe normale aux cassures montrent que les facettes correspondent à des décohésions le long de plans {111}, leurs traces étant toutes parallèles à des lignes de glissement (*fig.* 2).

L'observation des cassures au microscope électronique, conduite suivant la technique non destructive précédemment décrite [1], révèle deux types de faciès. L'un, qui correspond aux plages mates, est le faciès à stries parallèles, typiques des ruptures par fatigue. L'autre, caractéristique des facettes, est à grandes plages planes, marquées par de nombreux petits motifs (*fig.* 3), constitués par des empreintes de précipités, les uns ancrés sur les facettes, les autres déchaussés.

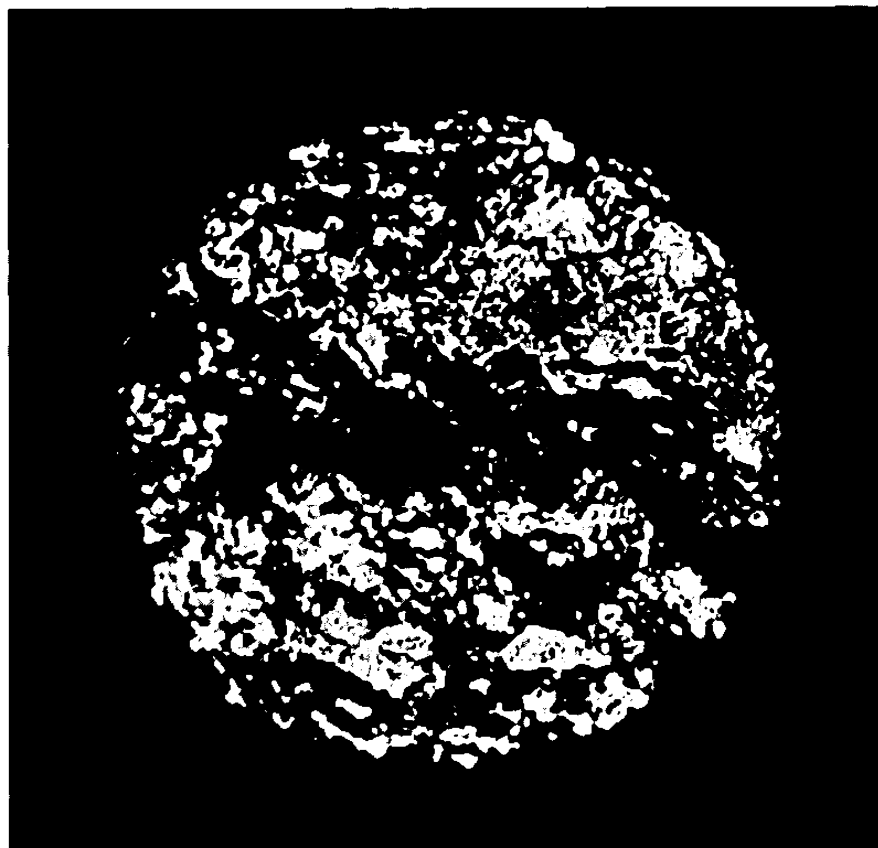


Fig. 1. — Surface de cassure d'une éprouvette. (G × 10.)



Fig. 2. — Traces rectilignes suivies par une fissure de fatigue. (G × 63.)

Extraits (*fig.* 4) par attaque dans une solution alcoolique de brome, selon la méthode préconisée par l'Institut de Recherches de la Sidérurgie française, ces précipités ont été identifiés par microdiffraction électronique à de fins rubans de carbure de titane TiC.

On observe encore sur les facettes, des lignes à allure bien cristallographique qui se coupent suivant des angles voisins de 60° (*fig.* 3). Il s'agit apparemment de gradins formés par rupture le long de plans $\{111\}$ des

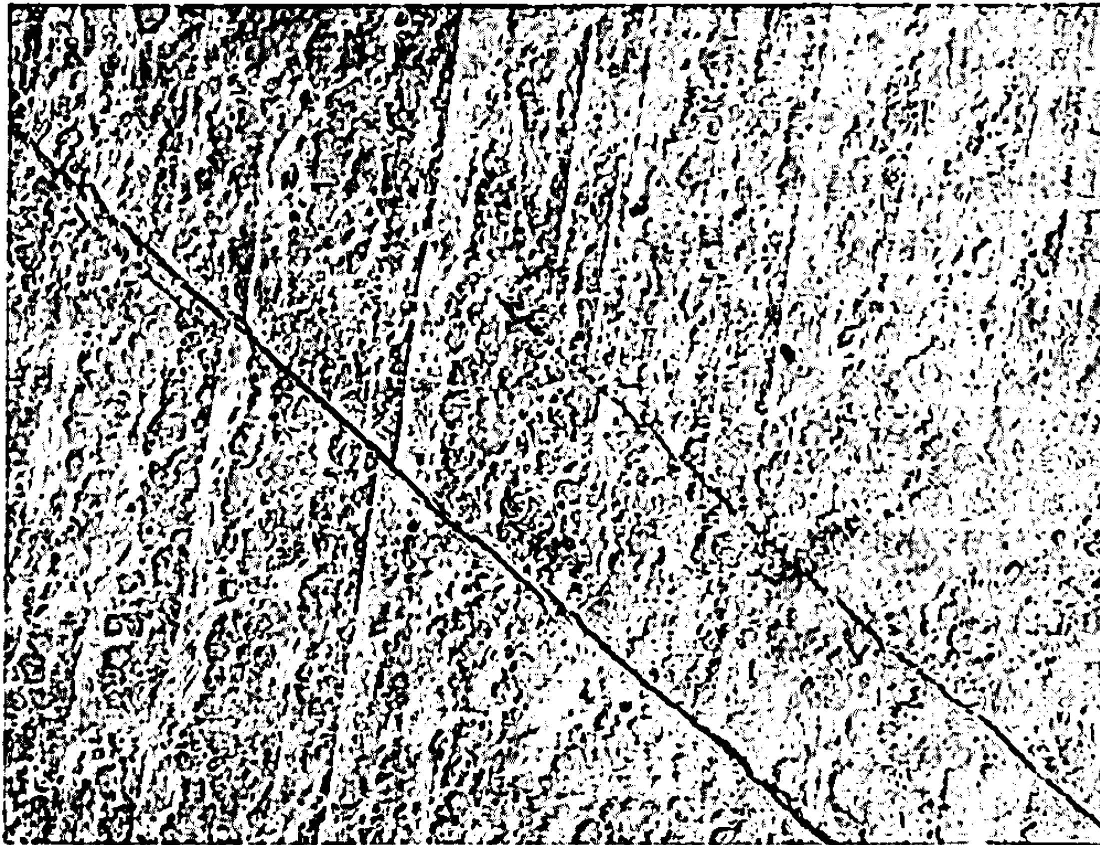


Fig. 3. — Facette avec empreintes de précipités et traces cristallographiques. (G × 6 000.)
Examen par la technique de la double empreinte vernis-carbone.

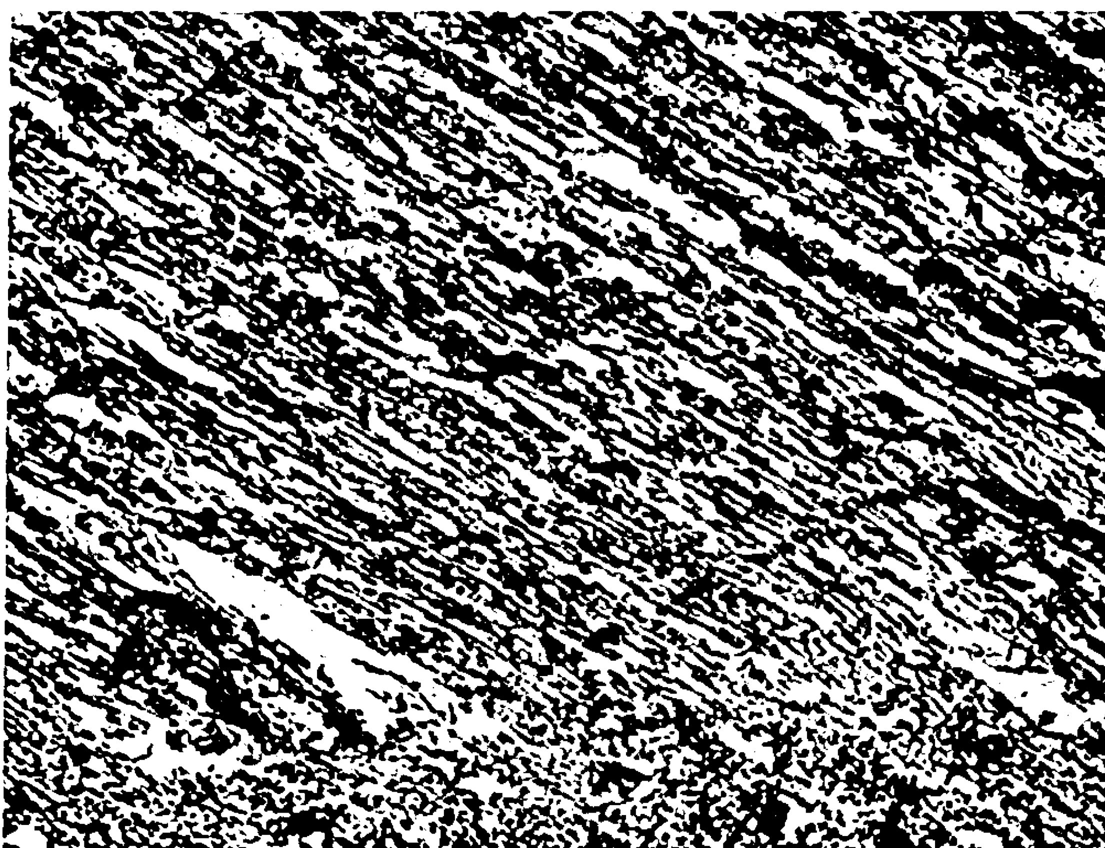


Fig. 4. — Précipités extraits d'une facette. (G × 16 000.)
Examen sur répliques d'extraction.

familles autres que celle du plan des facettes et dont, en conséquence, l'orientation par rapport aux contraintes est moins favorable à une décohésion complète.

Il apparaît donc que les facettes brillantes résultent de la réunion de multiples décohésions interfaciales entre matrice et précipités de carbure de titane, densément répartis sur certains plans {111}, dont le déchaussement se serait produit facilement sous l'action des sollicitations cycliques : d'où la forte perte d'endurance observée.

En conclusion, on retiendra de ces observations que, dans une cassure de fatigue, le classique faciès microfractographique à stries parallèles peut, selon les circonstances, céder la place à des faciès différents, directement liés à la structure micrographique.

Subsidiairement, ces observations montrent l'intérêt qu'il peut y avoir, en analyse microfractographique des cassures, à faire appel concurremment aux techniques non destructives d'examen et aux techniques destructives d'extraction.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) E. Mencarelli et P. A. Jacquet, *La Recherche aéronautique*, 93, mars-avril 1963, p. 11-17.

(*S.T.C.A.N.*, 8, *boulevard Victor*, 75-*Paris*, 15e
et *Laboratoire de Métallurgie*, 44-*Indret*, *Loire-Atlantique*.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polyamides aromatiques solubles et leurs produits de cyclisation.* Note (*) de MM. **Robert Salle**, **Bernard Sillion** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

On synthétise des polyamides aromatiques par polycondensation de bis-chlorures d'acides aromatiques sur les acides diamino-2.4 et 2.5 benzoïques. Certains polyamides sont très solubles (30 % dans le diméthylacétamide), et leurs films présentent des propriétés mécaniques intéressantes : contrainte à la rupture en traction : 11,2 kgf/mm², allongement 19 %. Un chauffage sous vide les cyclise en polybenzoxazinones amides insolubles, stables jusqu'à 330°.

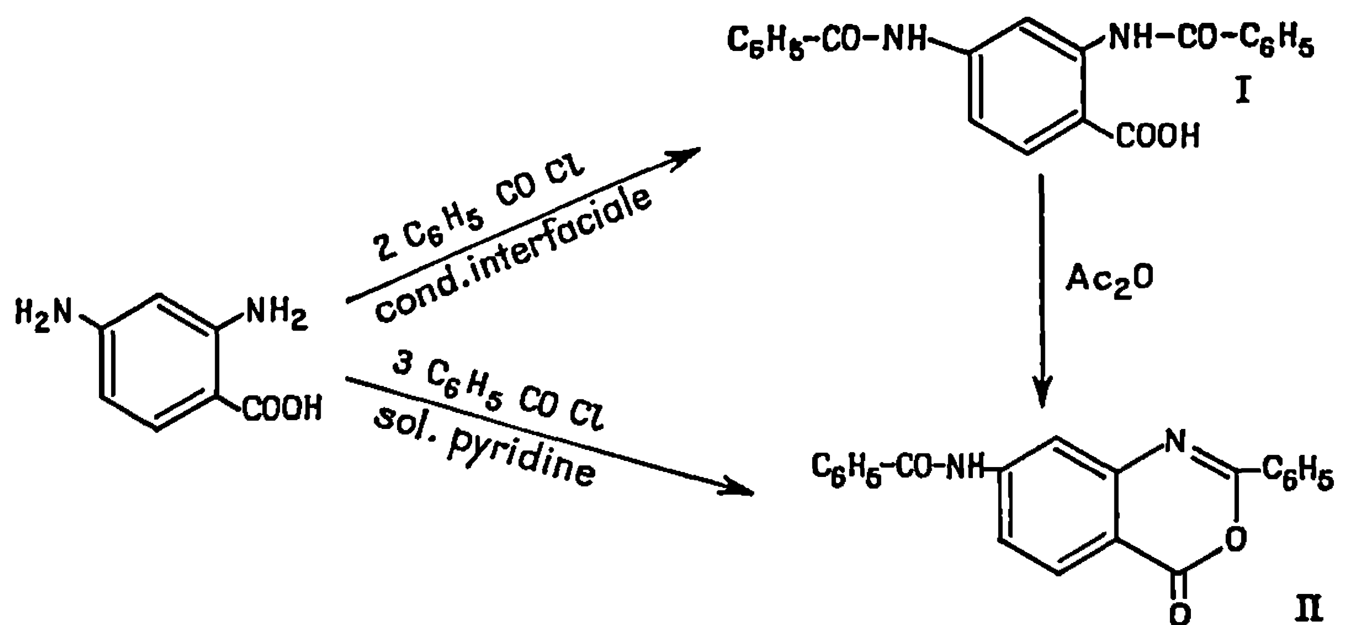
De nombreux travaux sont consacrés aux polyamides aromatiques solubles, que l'on a pu obtenir par l'emploi de composés diaminés dissymétriques [1] de bis-chlorures d'acides halogénés [2], ou de diamines aromatiques N, N′ diarylées [3]. Dans cette optique, nous avons préparé des polyamides aromatiques en utilisant comme composés diaminés les acides diamino-2.4 et diamino-2.5 benzoïques, dont le groupement carboxyle doit favoriser la solubilité des polymères. Une publication russe récente [4], sur des copolyamides utilisant l'acide diamino-2.4 benzoïque, nous incite à publier rapidement nos résultats.

L'acide diamino-2.4 benzoïque a été préparé avec 90 % de rendement par hydrogénation de l'acide amino-2 nitro-4 benzoïque, en présence de palladium sur charbon. L'acide diamino-2.5 benzoïque a été obtenu de la même façon à partir de l'acide amino-5 nitro-2 benzoïque, avec un rendement de 83 %.

Nous avons ensuite examiné les conditions de polymérisation en synthétisant les composés modèles. Par condensation interfaciale du chlorure de benzoyle sur le sel de sodium de l'acide diamino-2.4 benzoïque, on obtient avec un rendement de 96 % l'acide dibenzamido-2.4 benzoïque (I), $C_{21}H_{16}N_2O_4$, F 276-278°. Son spectre infrarouge est caractérisé par une large bande d'absorption entre 3 000 et 2 500 cm^{-1} (ν_{OH}) et par deux bandes à 1695 et 1653 cm^{-1}, dues respectivement aux carbonyles d'acide et d'amide. (I) traité par l'anhydride acétique au reflux est cyclodéshydraté en benzamido-7 phényl-2 benzoxazinone-4, (H), $C_{21}H_{14}N_2O_3$, F 255-256°, dont le spectre d'absorption infrarouge comporte en sus de la bande amide à 1660 cm^{-1} la bande caractéristique du carbonyle de type benzoxazinone à 1739 cm^{-1}.

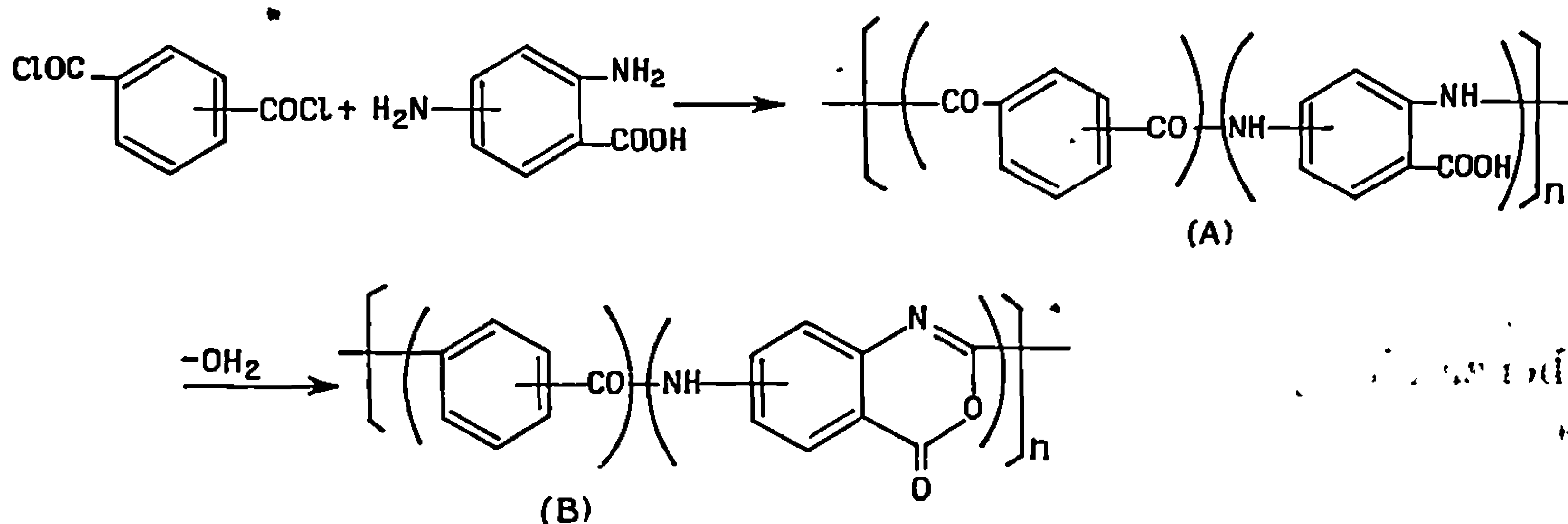
Si l'on conduit la benzoylation en solution dans la pyridine, en utilisant deux molécules de chlorure de benzoyle pour une d'acide diamino-2.4 benzoïque, on obtient un mélange d'acide benzoylé (I) et de benzoxazinone amide (II). Ce résultat est à rapprocher des travaux de Bain et Smalley [5] qui constatent qu'un excès de chlorure d'acide peut provoquer la cyclisation d'un acide *o*-benzoyl-amino-benzoïque en benzoxazinone. Nous avons nous-mêmes constaté qu'en présence d'un excès de chlorure de benzoyle

les acides diamino-2.4 et 2.5 benzoïques conduisaient directement aux benzamido phényl benzoxazinones (II) et (III). (III) préparé à partir de l'acide diamino-2.5 benzoïque $C_{21}H_{14}N_2O_3$, F 278-279°, absorption infrarouge à 3 333 cm^{-1} (NH), 1739 cm^{-1} (CO de benzoxazinone) et 1672 cm^{-1} (CO d'amide).



On peut penser que la formation de benzoxazinone, lorsque l'on utilise des quantités équimoléculaires de réactifs, se fait aux dépens du chlorure d'acide. On pouvait donc craindre que la polycondensation en solution ne conduisit qu'à des polymères de faible poids moléculaire, puisque la cyclisation partielle en benzoxazinone détruit la stœchiométrie de la réaction.

Nous avons tout d'abord utilisé le procédé de réaction interfaciale pour polycondenser le chlorure de téréphtaloyle sur l'acide diamino-2.4 benzoïque. Dans ces conditions, on obtient bien le polyamide acide (V) (absorption infrarouge : de 3 333 à 2 500 cm^{-1}, et bande large à 1670 cm^{-1}), avec une viscosité inhérente de 0,26 (mesurée à 30° pour une concentration de 0,5 g/100 cm^3 de diméthylacétamide).



Nous avons alors effectué cette polycondensation en solution dans le diméthylacétamide contenant de la triéthylamine, en utilisant des quantités rigoureusement équimoléculaires des deux réactifs, et en opérant à — 15°. Le polymère ne précipite pas et la solution devient rapidement très visqueuse. On isole le produit de la réaction par précipitation dans l'eau, lavage à l'eau, puis à l'alcool et séchage sous vide à 60°. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, le polymère que l'on obtient ainsi

est d'un poids moléculaire élevé puisque sa viscosité inhérente est 2,76. De plus, l'examen de son spectre infrarouge montre que le polymère est uniquement sous forme polyamide acide (A), puisqu'il n'apparaît aucune absorption de type benzoxazinone, mais seulement une bande large de 1650 à 1700 cm^{-1}. C'est donc cette méthode de polycondensation en solution que nous avons appliquée à la préparation des autres polymères qui figurent dans le tableau.

Il faut noter que la dissymétrie des acides diaminobenzoïques entraîne deux possibilités d'enchaînement pour les polymères, soit « tête à tête », soit « tête à queue ». On ne peut donc écrire le motif de répétition des polymères, ce que nous schématisons suivant (1) en plaçant les restes acides et amines entre parenthèses à l'intérieur du motif des polymères.

TABLEAU.

Composé diaminé.	Bis-chlorure d'acide.	Polymère.	Viscosité inhérente (*).
Acide diamino-2.4 benzoïque.....	Chlorure d'isophtaloyle	(IV)	0,95
	Chlorure de térephtaloyle	(V)	2,76
Acide diamino-2.5 benzoïque.....	Id.	(VI)	0,52
	Chlorure d'isophtaloyle	(VII)	0,78

(*) Viscosités inhérentes : mesurées à 30° pour une concentration de 0,5 g/100 cm^3 dans le diméthylacétamide, renfermant dans le cas de (VII), 5 % de chlorure de lithium.

Les polyamides acides (A) sont très solubles dans les solvants polaires, jusqu'à 30 % dans le diméthylacétamide. Seul, le polymère (VII) n'est soluble qu'à 5 % dans le diméthylacétamide contenant 5 % de chlorure de lithium. On peut obtenir les polymères (IV) et (V) sous forme de films, à partir de solutions concentrées dans le diméthylacétamide. Ces films sont incolores et présentent de bonnes propriétés mécaniques, puisque des essais de résistance à la traction donnent les résultats suivants : contrainte à la rupture de (IV) : 11,2 kgf/mm^2, de (V) : 8,5 kgf/mm^2; allongement avant rupture : 19 % pour (IV) et 15 % pour (V).

Cependant, ces polyamides acides ne présentent guère de résistance à la chaleur et, à la thermobalance, on observe une perte de poids continue à partir de 180°, probablement due à la décarboxylation des polymères. Aussi, avons-nous tenté de provoquer la cyclodéshydratation des polyamides acides (A) en polybenzoxazinones amides (B). Pour cela, nous avons appliqué le procédé utilisé par Yoda et coll. (6) dans leur préparation des polybenzoxazinones aromatiques. Le chauffage des polymères (A), sous vide, par paliers successifs jusqu'à 300°, provoque bien leur cyclisation en (B) comme l'indique l'examen de leur spectre infrarouge. On note, en effet, l'apparition à 1754 cm^{-1} de la bande d'absorption CO de benzoxazinone, dont l'intensité croît au fur et à mesure du chauffage, tandis que l'on voit s'atténuer les bandes caractéristiques

d'amide à 3 226 et 1660 cm^{-1}. Après 2 h de chauffage sous vide à 300°, on ne note plus de modification des spectres infrarouges des polymères, qui sont alors très semblables à ceux des composés modèles (II) et (III). Au cours de ce traitement, les films de polyamide (IV) deviennent opaques et très friables; par contre, les films de (V) gardent une partie de leurs propriétés mécaniques, puisque leur contrainte à la rupture est de 12 kgf/mm^2 et leur allongement de 3 %.

Sous forme polybenzoxazinone amide, les polymères sont insolubles dans tous les solvants usuels. L'étude de leur thermostabilité, faite à l'aide d'une thermobalance pour une montée en température de 60°/h, indique un seuil de stabilité à 330°, aussi bien à l'air que sous atmosphère inerte.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) J. Preston et R. W. Smith, *J. Polymer Sci.*, B 4, 1966, p. 1033.
(2) G. Roques et J. Néel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3377.
(3) General Electric Company, Brevet français n° 1.471.563 du 16 mars 1966.
(4) G. I. Kudryatsev, V. N. Odnoralovo, T. B. Bogomolova et M. V. Sharlygin, *Vysokomol. Soedin.*, B 10, 1968, p. 259 [*Chem. Abstr.*, 69, (4), 10.829 *r*].
(5) D. I. Bain et R. K. Smalley, *J. Chem. Soc.*, C, 1968, p. 1593.
(6) N. Yoda, M. Kurihara, K. Ikeda, S. Tohyama et R. Nakanishi, *J. Polymer Sci.*, B 4, 1966, p. 551.

(*Département de Recherche de l'Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
B. P. n° 269, 38-*Grenoble, Isère.*)

CHIMIE QUANTIQUE. — *Étude théorique de la conformation de l'allylamine.* Note (*) de Mme **Hélène Berthod**, présentée par M. Louis de Broglie.

La recherche de la conformation la plus stable de l'allylamine a été effectuée en calculant l'énergie totale de la molécule pour diverses conformations par la méthode CNDO II ([1]) qui inclue tous les électrons de valence. Dans le cadre d'une confrontation des méthodes susceptibles de déterminer des conformations moléculaires, un calcul Hückel étendu (EHT) ([2]) a été exécuté également dans un des cas présentés dans ce travail. Dans une étude préliminaire et dans le souci de limiter le nombre et la durée des calculs, un certain nombre seulement de configurations vraisemblables ont été étudiées.

Le groupement allyl $C_1C_2C_3H_5H_6H_7$ (*fig.* 1) pouvant être considéré comme un squelette rigide plan, on a appliqué au groupement amine $C_3N_4H_8H_9H_{10}H_{11}$ une rotation θ autour de l'axe C_2C_3 à partir du plan initial $C_1C_2C_3N_4H_5H_6H_7$ de la figure 1. Deux configurations types de départ ont été envisagées pour le groupement NH_2 : (I) l'une du type correspondant à une hybridation trigonale dans laquelle on a successivement supposé : *a.* H_{10} et H_{11} dans le plan bissecteur de $H_8C_3H_9$; *b.* H_{10} et H_{11} dans un plan perpendiculaire à ce plan bissecteur (les angles des liaisons NH_{10}, NH_{11} étant posés égaux à 120°). (II) L'autre du type correspondant à une hybridation tétraédrique (les angles des liaisons $C_3N_4H_{10}H_{11}$ étant supposés égaux à 109°5) avec : *c.* H_{10} et H_{11} d'un même côté du plan $C_2C_3N_4$, les angles de NH_{10} et NH_{11} avec ce plan étant égaux; *d.* H_{10} et H_{11} symétriques par rapport au plan $C_2C_3N_4$, du même côté que H_8H_9 par rapport à C_3N_4; *e.* même hypothèse mais $H_{10}H_{11}$ étant du côté opposé à H_8H_9 par rapport à C_3N_4; *f.* H_{11} dans le plan $C_2C_3N_4$, H_{10} hors de ce plan. La géométrie supposée (*fig.* 1) est une moyenne de géométries de molécules de référence [propylène ([3]), allylthiourée ([4]), ([5])].

TABLEAU I.

Énergie totale (en kcal).

	(I) N type trigonal.		(II) N type tétraédrique.			
θ.	(*a*).	(*b*).	(*c*).	(*d*).	(*e*).	(*f*).
0...	—23 957,12	—23 955,80	—23 967,59	—23 967,21	—23 967,28	—23 968,91
30...	—23 957,87	—23 956,55	—23 968,60	—23 967,91	—23 968,22	—23 969,66
60...	—23 958,68	—23 957,43	—23 969,54	—23 968,60	—23 969,35	—23 970,42
90...	—23 958,25	—23 956,87	—23 968,97	—23 968,10	—23 968,85	—23 969,98
120...	—23 957,99	—23 956,36	—23 968,66	—23 967,72	—23 968,28	—23 969,66
150...	—23 959,06	—23 957,37	—23 969,60	—23 968,85	—23 968,97	—23 970,61
180...	—23 959,69	—23 958,25	—23 970,23	—23 969,73	—23 969,66	—23 971,42

RÉSULTATS. — On a reporté sur le tableau I les valeurs de l'énergie totale dans les différents cas envisagés. On constate que pour toutes les valeurs de l'angle θ les énergies les plus basses sont obtenues dans l'hypothèse de l'azote tétraédrique avec des différences de l'ordre de 10 kcal par rapport aux énergies obtenues dans le cas de l'azote trigonal, et dans cette hypothèse c'est le cas *f*, c'est-à-dire le cas où un des hydrogènes du groupe amine se trouve dans le plan $C_2C_3N_4$, l'autre étant placé hors

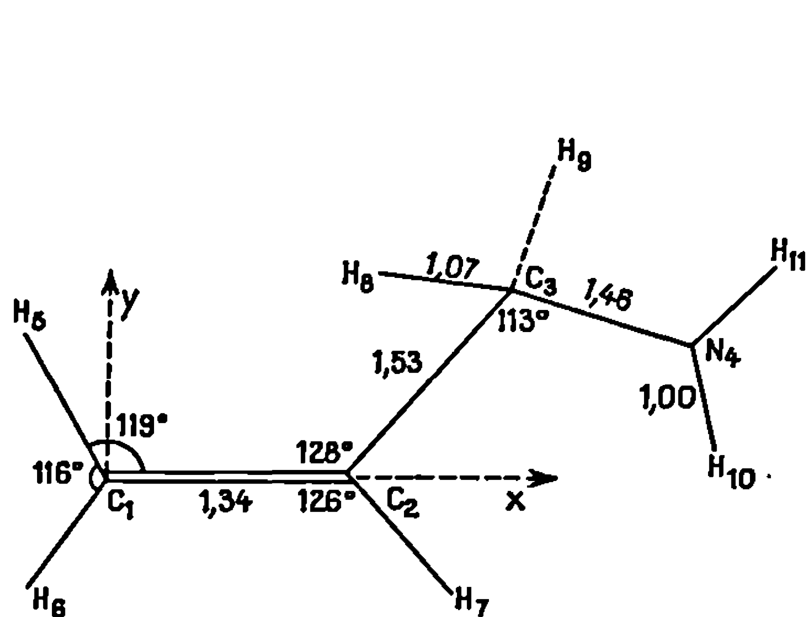


Fig. 1.

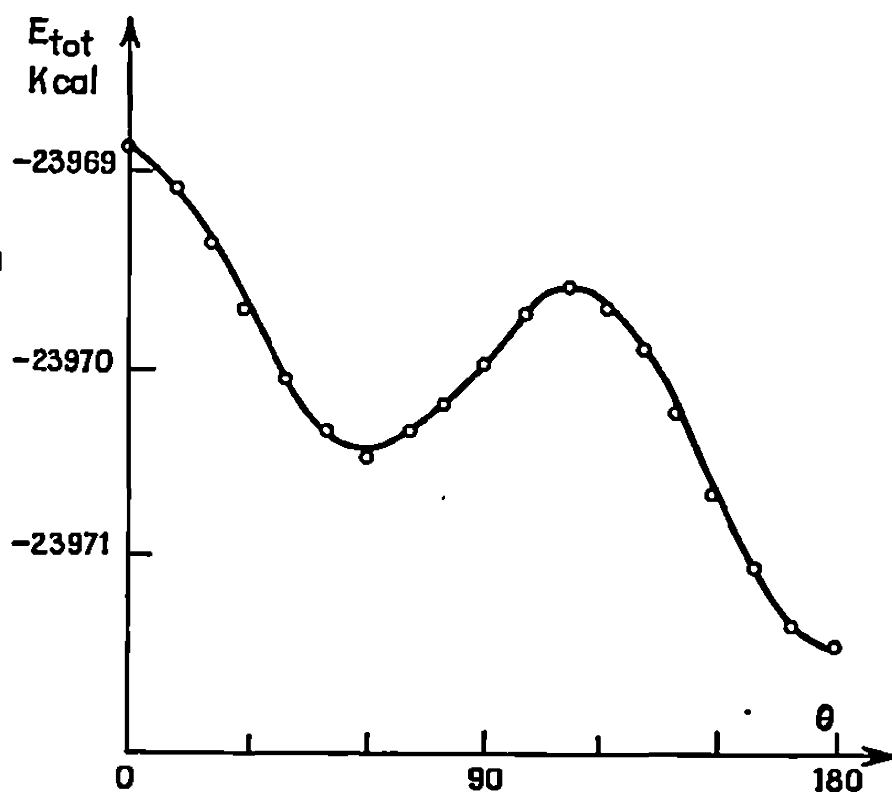


Fig. 2.

Fig. 2. — Variation de l'énergie totale en fonction de l'angle θ (cas II *f*).

de ce plan, qui présente le maximum de stabilité pour toutes les positions de l'angle θ.

Dans les deux hypothèses l'énergie totale est toujours plus basse (de 0,2 à 1,7 kcal) dans le cas où les deux hydrogènes (ou un des hydrogènes) du groupement amine se trouvent dans le plan $C_2C_3N_4$ ou sur une droite parallèle à ce dernier (cas *a*, *f* et *c*) que dans le cas où on leur applique une rotation de $\pi/2$ par rapport à ce plan (cas *b*, *d* et *e*).

Les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de l'angle θ sont très semblables dans les différents cas envisagés; on a reproduit sur la figure 2 l'hypothèse II (*f*). Les différentes courbes présentent toutes un premier minimum au voisinage de 60° et un deuxième nettement plus accentué pour $\theta = 180°$. La position la plus stable de la molécule serait donc atteinte pour $\theta = 180°$ (forme *cis*) dans le cas II (*f*). Il faut toutefois noter que la différence d'énergie totale entre 0 et 180° est de 2,5 kcal sur une valeur totale de l'ordre de 24 000 kcal (c'est général dans la méthode).

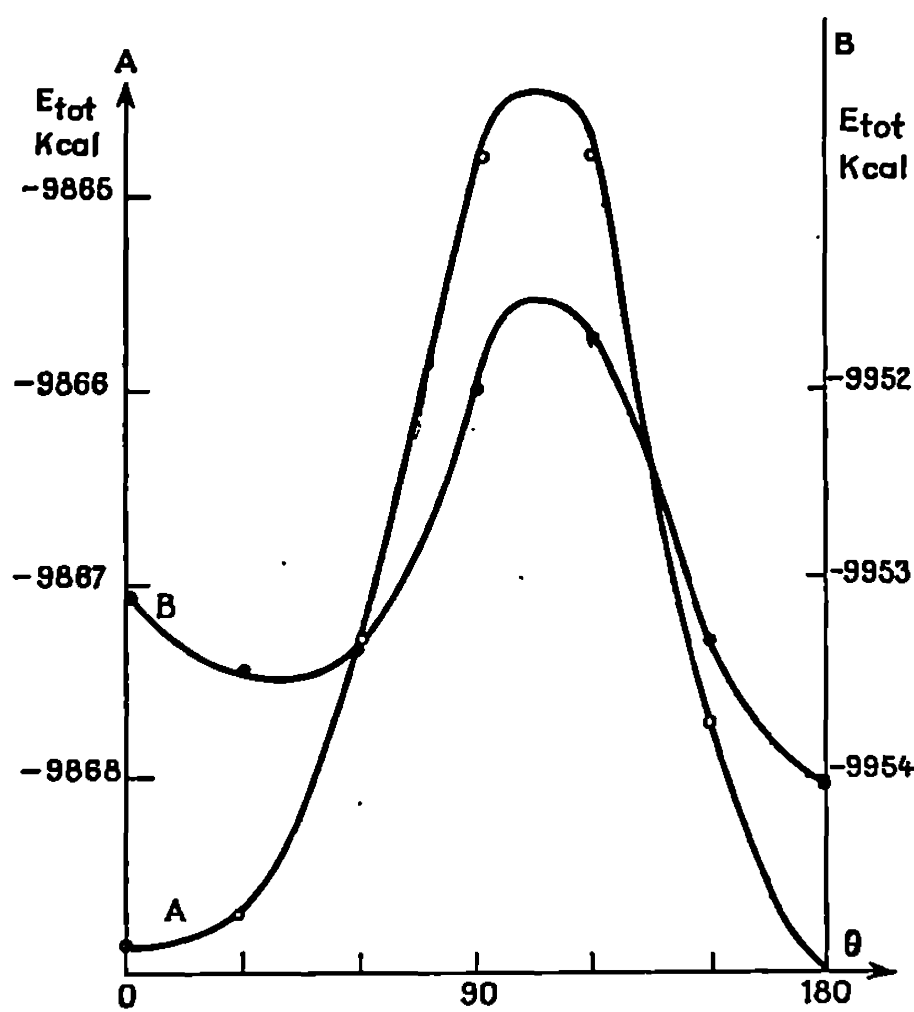


Fig. 3. — Énergie totale. Méthode EHT.
(A) $\zeta_H = 1,0$ (cas I *a*); (B) $\zeta_H = 1,2$ (cas I *a*).

Les valeurs des moments dipolaires dans le cas II (*f*) sont données dans le tableau II; la deuxième colonne donne la contribution au moment dipolaire due seulement aux charges nettes $\sigma + \pi$, le μ total est obtenu en ajoutant au précédent la contribution due au moment dipolaire atomique μ_{ap} [6].

TABLEAU II.

Moments dipolaires (en debye).

	θ°.	$\mu_{Q_{\sigma+\pi}}$. (contribution due aux charges nettes $\sigma + \pi$).	μ_{total}.
(II *f*).........	0	0,33	1,87
	180	0,40	2,10

A titre de comparaison des méthodes et de confirmation de la position du maximum de stabilité, un calcul de l'énergie totale a été exécuté dans le cas de l'azote trigonal (I *a*) par la méthode de Hoffmann [2]. Un premier calcul exécuté avec la valeur du nombre quantique effectif ζ de l'hydrogène égale à 1 a donné une courbe de variation de l'énergie représentée sur la figure 3 (A) différant considérablement de la courbe obtenue par la méthode CNDO. Le même calcul exécuté avec $\zeta_H = 1,2$ (valeur adoptée dans la méthode CNDO) a donné la courbe (B) qui se rapproche nette-

ment plus de la courbe CNDO avec un premier minimum aux alentours de 50° et un maximum vers 110°. L'ensemble des courbes confirme la position la plus stable à $\theta = 180°$ dans les limites imposées toutefois par le nombre restreint des configurations étudiées.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

[1] J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 3289.

[2] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1397.

[3] D. R. Lide Jr et D. Christensen, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1374.

[4] K. S. Dragonette et I. L. Karle, *Acta Cristal*, 19, 1965, p. 978.

[5] Le calcul des coordonnées des atomes a été exécuté avec un programme écrit par Mme Langlet suivant la méthode proposée par H. B. Thompson, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 3407.

[6] J. A. Pople et M. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4253.

(Laboratoire de Chimie quantique,
Institut de Biologie Physico-Chimique,
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude d'une réaction de bicondensation de l'acide leuconique en solution acide.* Note (*) de MM. **Jean-François Verchère**, **Maurice Bernard Fleury** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide leuconique existe sous deux formes en solution acide : une forme A absorbant dans l'ultraviolet, évoluant spontanément en forme B, sans absorption. Une étude cinétique et cryoscopique montre qu'il s'agit d'une bicondensation dont l'expression de vitesse est

$$v = \frac{k'}{[H^+]}[A]^2.$$

Un mécanisme est proposé.

1. Mise en évidence de deux formes d'acide leuconique. — L'acide leuconique utilisé au cours de cette étude a été préparé par oxydation du croconate de potassium en solution acide minéral centinormale par le brome [1]. La solution ainsi obtenue est incolore et possède une faible bande dans l'ultraviolet ($\varepsilon = 18$ à 327 mμ) qui correspond à l'absorption d'un carbonyle non conjugué.

Bien que l'acide leuconique ainsi préparé (forme A) conserve la propriété de redonner quantitativement de l'acide croconique, par réduction au sulfite, pendant plus d'un mois, on constate que cette bande décroît, sans se déplacer, jusqu'à l'annulation totale (forme B).

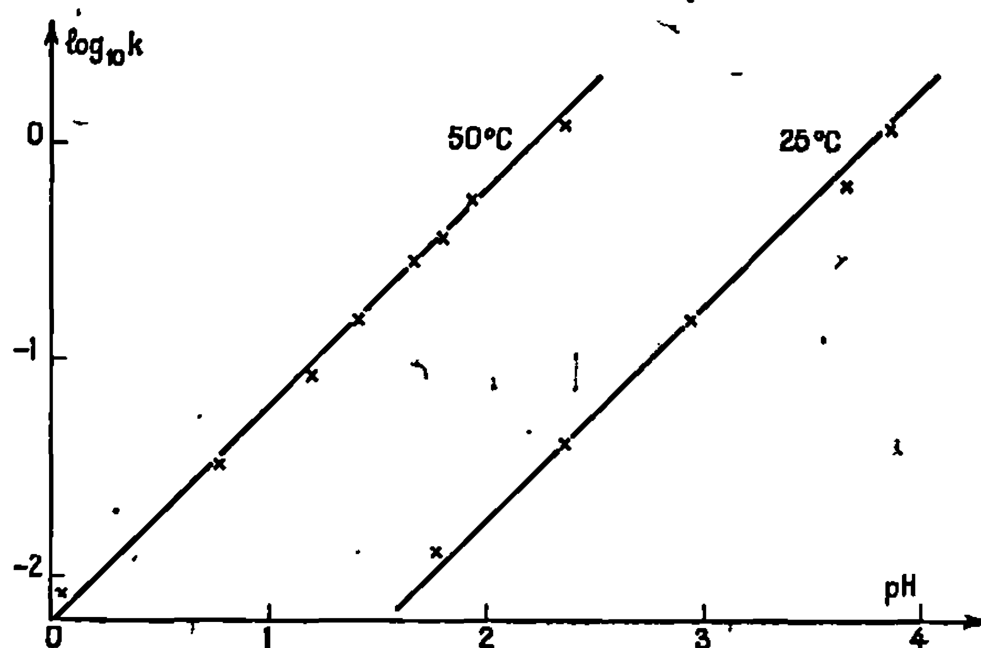
A pH 2, la forme B est obtenue en quelques jours à 20°C, en quelques heures à 50°C. Avant d'entreprendre l'étude cinétique de la transformation $A \rightarrow B$, il faut rappeler que l'acide leuconique donne une réaction de dismutation dont l'importance augmente avec le pH et la température [1]. Dans les conditions de cette étude, cette réaction est très limitée. Néanmoins, étant donné l'intensité du spectre de l'acide croconique [2], qui est le terme réduit dans cette réaction de dismutation, des traces d'acide croconique suffiraient pour masquer la bande de l'acide leuconique; il est donc nécessaire de les éliminer par le brome dont on se débarrasse ensuite par partage avec une phase benzènique.

2. Étude cinétique de la transformation $A \rightarrow B$. — En suivant la réaction grâce à la diminution de la bande à 327 mμ, sur des solutions 5.10^{-2} M d'acide leuconique A, à 50 et à 25°C, dans des milieux allant de l'acide perchlorique 4 N au tampon acétique pH 4,0, on a établi que la

réaction était d'ordre 2 par rapport à l'acide leuconique. Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs de k obtenues à ces deux températures (en $\text{l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$) :

pH.....	0,06	0,77	1,20	1,41	1,67	1,80	1,94	2,36	2,93	3,65	3,87
$k_{50°C}$....	0,012	0,033	0,085	0,15	0,29	0,36	0,52	1,20	–	–	–
$k_{25°C}$....	–	–	–	–	–	0,013	–	0,042	0,15	0,63	1,18

On obtient les mêmes valeurs de k à pH 2,36 en utilisant un tampon monochloracétique ou en milieu sulfurique dilué, la force ionique demeurant constante. Il n'y a donc pas lieu d'envisager l'intervention d'une catalyse



généralisée. Par contre, en portant $\log_{10} k$ en fonction du pH, on obtient une droite de pente 1 (*fig.*) s'accordant avec une expression de la vitesse de la forme

$$v = k[\text{A}]^2, \quad \text{dans laquelle} \quad k = \frac{k'}{[\text{H}^+]}.$$

Cette expression nous a amenés à rechercher par cryoscopie si la forme B n'était pas bicondensée (*voir* § 3).

En appliquant la forme intégrée de l'équation de Van't Hoff aux valeurs trouvées pour $\log_{10} k$ à 25 et à 50°C, à un pH donné, on calcule $\Delta\text{H} \simeq 26$ kcal.mole^{-1}.

Remarque. — Dans un acide minéral 1 N, la vitesse de la transformation A → B, déjà très faible à 50°C, devient pratiquement nulle à la température ambiante. On peut ainsi conserver pendant plus d'un mois, à 3°C, la forme A sans observer de diminution notable de $\varepsilon = 327$ mμ.

3. Étude cryoscopique dans le sulfate de sodium décahydraté. — 1° *Forme A.* — On a mesuré l'abaissement cryoscopique Δ, au point de transition de Na_2SO_4, $10 H_2O$, d'une solution d'acide leuconique 0,2 M, forme A, dans l'acide sulfurique 10^{-2} N ; trouvé : $\Delta t = 0{,}42$°C. Si l'on déduit de cet abaissement la part due aux ions H^+ présents, on obtient $\Delta t = 0{,}40$°C, auquel correspond un abaissement molaire $\Delta = 2{,}0$. Il est ainsi établi que la forme A de l'acide leuconique est *monomère*.

Remarque. — Dans ces mesures cryoscopiques, pour ne pas être gêné par la présence de bromures, on a utilisé de l'acide leuconique pentahydraté cristallin, préparé par oxydation nitrique de l'acide croconique ([3]), et qui, redissous en milieu acide minéral dilué, présente le même spectre ultraviolet que la forme A.

2° *Forme B.* — Puisque la transformation A → B est d'autant plus rapide que le pH augmente, la solution précédente (50 cm³) a été alcalinisée par 1 cm³ de soude 1 N; la moitié de cette quantité sert à neutraliser l'acidité sulfurique initiale (10^{-2} N) et il n'y a pas lieu de craindre une alcalinisation excessive, l'acide leuconique possédant une acidité de pK 7,65 ([1]).

La solution additionnée de soude est réacidifiée par 1 cm³ d'acide sulfurique 1 N au bout de quelques minutes, toutes ces opérations étant effectuées en atmosphère inerte. On trouve alors $\Delta t = 0{,}25°C$, soit, en déduisant l'abaissement dû aux protons, $\Delta t = 0{,}23°C$, auquel correspond un Δ molaire de 1,15.

Le même résultat est obtenu à partir d'une solution d'acide leuconique identique maintenue à 50°C, en milieu sulfurique centinormal, un temps suffisant pour obtenir la transformation totale de la forme A en forme B.

Dans ces solutions, qui ne sont plus incolores mais légèrement jaunes, on constate la présence de 8 % de croconate, provenant de la réaction de dismutation déjà citée, ce qui implique la présence de 16 % de formes monomères (dont le Δ molaire est de 2,0). Les 84 autres pour-cent étant constitués par la forme B supposée bicondensée, on peut calculer le Δ molaire théorique d'une telle solution : $\Delta = (0{,}84 \times 1{,}0) + (0{,}16 \times 2{,}0) = 1{,}15$; ce qui concorde avec le Δ expérimental et vérifie l'hypothèse de la bicondensation de la forme B.

4. Essai d'interprétation. — Si l'on admet que la disparition de la bande à 327 mμ est liée à la réaction de condensation, l'expression de la vitesse précédemment obtenue $v = (k'/[H^+]).[A]^2$ permet d'envisager un mécanisme comprenant deux étapes consécutives :



$$\text{(I)} \qquad A \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^- + H^+,$$



$$\text{(II)} \qquad A + A^- \xrightarrow{k_2} B$$

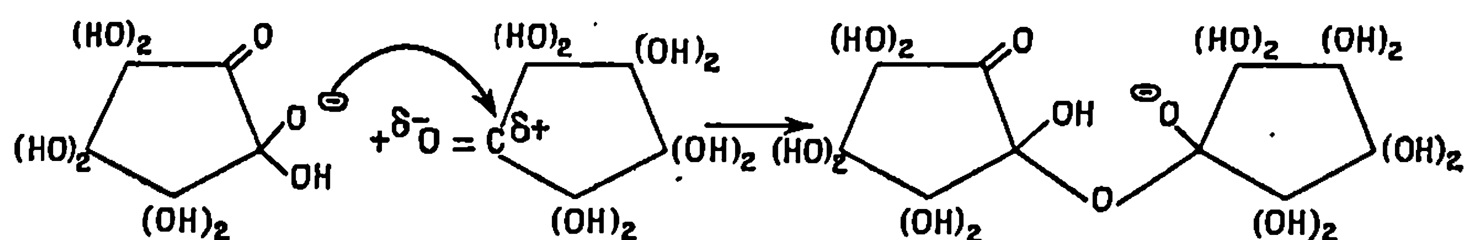
au cours de la deuxième étape, une molécule d'acide leuconique ionisée se condenserait avec une molécule d'acide leuconique encore protonisée. Si l'on applique à A^-, base conjuguée de A, inexistante en milieu acide, le principe de l'état stationnaire, on obtient :

$$v = \frac{k_1.k_2.[A]^2}{k'_1.[H^+] + k_2.[A]} \simeq \frac{k_1.k_2.[A]^2}{k'_1.[H^+]},$$

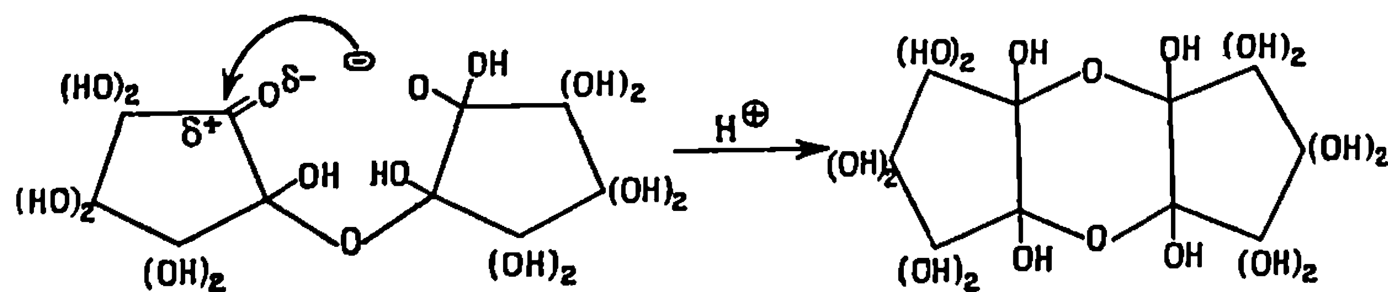
$k_2.[A]$ étant négligeable devant $k'_1.[H^+]$.

On retrouve ainsi l'expression déterminée expérimentalement.

L'acide leuconique possédant un hydroxyle acide de pK 7,65 [1], l'ion leuconate A^- attaquerait le carbonyle de A selon le processus nucléophile :



La disparition totale du spectre conduit à admettre qu'une seconde liaison identique se forme rapidement sitôt la première contractée :



(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) M. B. Fleury, *Ann. Chim.* (Paris), 11, 1966, p. 43-76.

(2) P. Souchay et M. B. Fleury, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 737.

(3) A. J. Fatiadi, H. S. Isbell et W. F. Sager, *J. of research of the National Bureau of Standards. A. physics and chemistry*, 67 A, n° 2, 1963, p. 153-162.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences de Paris,*
9, *quai Saint-Bernard,* bâtiment F, 75-*Paris,* 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Mise en évidence du polymorphisme du chloro-4 phénol; détermination des paramètres et groupes spatiaux des deux formes cristallines.* Note (*) de Mme **Monique Perrin**, présentée par M. Jean Wyart.

La détermination des points de cristallisation du chloro-4 phénol met en évidence l'existence de deux variétés polymorphes de cette substance fondant, l'une à 43°C, l'autre à 34,3°C.

On a pu déterminer les paramètres et groupes spatiaux des deux formes cristallines.

Le chloro-4 phénol fait actuellement l'objet d'un certain nombre d'études physicochimiques notamment en résonance quadripolaire nucléaire. Or ce composé est polymorphe : la détermination de son point de cristallisation a donné les deux valeurs suivantes : 34,3 et 43°C.

En bain fondu, il y a germination dispersée de parallélépipèdes (forme α) lorsque le bain est maintenu à une température voisine de 42°C. Les germes peuvent croître assez vite et conduisent à des cristaux très homogènes d'allure octaédrique.

Nous avons pu, d'autre part, montrer que le chloro-4 phénol, choisi très pur et distillé sous vide, donne des cristaux sous forme d'aiguilles (forme β). Le point de cristallisation est alors de 34,3°C. La transformation de la forme β dans la forme α se fait très simplement en déposant par exemple un germe de la forme α dans le ballon contenant les aiguilles de la forme β. L'opération inverse ne donnant aucune transformation, nous considérons la forme α comme la forme stable et la forme β comme instable.

Nous avons déterminé les paramètres et groupes spatiaux de ces deux formes :

Forme α. — Des clichés de cristal tournant et de Weissenberg nous ont conduite à une maille monoclinique de paramètres :

$$a = 8{,}91\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$b = 15{,}72\ \text{Å} \pm 0{,}03\ \text{Å}, \qquad \beta = 92^\circ \pm 0^\circ{,}5,$$
$$c = 8{,}68\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å}, \qquad \text{Groupe spatial : } P\,2_1/c.$$

La masse spécifique mesurée par la méthode du flacon est égale à 1,32 g/cm^3 à 25°C, ce qui correspond à 8 molécules par maille. Les résultats coïncident avec ceux de W. Y. Wu (1) dont nous venons d'avoir connaissance; cet auteur a donc déterminé la structure de la forme stable du chloro-4 phénol; cette structure avait déjà été entreprise par Peterson (2) en relation avec une étude de résonance quadripolaire nucléaire.

Forme β. — Les aiguilles obtenues ont été placées dans des tubes de Lindenmann scellés et ont pu être ainsi maintenues sous leur forme instable.

Nous avons réalisé des clichés de cristal tournant, Weissenberg et Buerger en maintenant la température ambiante à 20°C.

Le système est orthorhombique; les paramètres et le groupe spatial sont les suivants :

$a = 12,85 \pm 0,02$ Å, $Z = 8$,
$b = 23,20 \pm 0,03$ Å, $d_{cal} = 1,38$,
$c = 4,14 \pm 0,01$ Å, Groupe spatial : P *bam*.

La structure de cette forme cristalline sera poursuivie en liaison avec l'étude des autres parahalogénophénols.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) V. Y. Wu, *Z. Krystallogr.*, 126, 1968, p. 66-75.
(2) G. E. Peterson, G. A. Jeffrey et C. Dean, Résultats non publiés.
(3) G. R. Peterson et P. M. Bridenbaugh, *J. Chem. Phys.*, 46, n° 7, 1967, p. 2644.

(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences,*
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage de l'aluminium dans le molybdène par activation neutronique.* Note (*) de M. **Michel Fedoroff**, présentée par M. Georges Chaudron.

La radioactivité produite à partir du molybdène empêche le dosage de l'aluminium sans séparation chimique. On effectue une séparation rapide compatible avec la courte période de décroissance de ^{28}Al, en fixant celui-ci sur une résine cationique qui ne retient pas les radioisotopes provenant du molybdène. La mesure de la radioactivité de la résine permet le dosage.

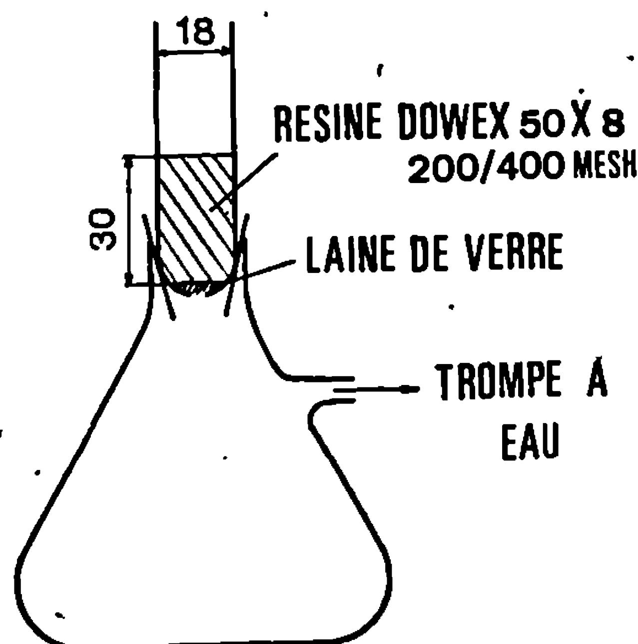
Au cours de recherches antérieures [(1), (2)], nous avons mis au point une méthode d'analyse systématique d'un grand nombre d'impuretés du molybdène donnant, par activation dans les neutrons thermiques, des radioisotopes de période supérieure à 2 h. L'aluminium, élément abondant de l'écorce terrestre et présent dans de nombreux métaux de haute pureté, ne peut être dosé au cours de cette analyse. En effet, le dosage de cet élément par réaction nucléaire (n, γ) ne peut être fait qu'en utilisant un seul radioisotope, qui est de courte période (^{28}Al, $T = 2{,}3$ mn).

Dans une analyse sans séparation chimique, les radioisotopes les plus gênants, car de période voisine, produits à partir du molybdène sont ^{101}Mo ($T = 14{,}6$ mn) et ^{101}Tc ($T = 14{,}3$ mn) obtenu par filiation radioactive. La différentiation de ces isotopes semble possible en spectrométrie γ : l'isotope ^{28}Al émet un rayonnement γ de 1,78 MeV, alors que ^{101}Mo et ^{101}Tc n'émettent que des rayons γ de faibles énergies. Toutefois, le spectre γ contiendra le rayonnement de freinage du β^- de 2,23 MeV de ^{101}Mo. C'est ce que montre l'expérience. Dans ces conditions et pour un temps d'irradiation de 2 s, la limite de détection est de 200 μg/g.

Nous avons alors réalisé une séparation chimique éliminant ^{101}Mo et ^{101}Tc et permettant la mesure de la radioactivité γ de ^{28}Al au bout d'un temps compatible avec la période de cet élément. Cette séparation est fondée sur le principe suivant : en milieu acide dilué et eau oxygénée, le molybdène et le technétium ne se fixent pas sur une résine cationique [(1), (3), (4), (5)]. L'aluminium, au contraire, forme des cations et a une forte affinité pour la résine.

L'échantillon de molybdène (50 à 500 mg) est irradié dans le réacteur EL 3 sous un flux de 1 à 4.10^{12} neutrons/cm²/s, avec 0,5 à 2 mg d'aluminium, pendant un temps compris entre 0,5 et 2 mn. Un tube pneumatique permet le transfert au laboratoire en 13 s. L'échantillon est ensuite dissous à chaud dans le mélange : H_2SO_4 concentré 0,6 cm³-HNO_3 concentré 3 cm³. Après dilution à 80 cm³, on ajoute 1 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes. Aspirée à l'aide d'une trompe à eau (*fig.*), cette solution

traverse une colonne de résine Dowex 50X8, 200-400 mesh, forme H^+, contenue dans un tube en verre. La résine est lavée par 50 cm^3 d'une solution H_2SO_4 0,1 N, H_2O_2 1 %, HNO_3 0,1 N, Mo 0,1 mg/cm^3, puis par 50 cm^3 d'une même solution sans molybdène. L'activité de la résine est mesurée en introduisant le tube de verre dans le puits d'un cristal Na I (Tl), relié à un sélecteur d'impulsions à 400 canaux. Le premier comptage peut être effectué entre 4 et 6 mn après la sortie du réacteur.



Montage de la colonne de résine en vue de la fixation de l'aluminium et de l'élution du molybdène et du technétium.

La pureté de ^{28}Al est contrôlée par la décroissance de sa radioactivité, mesurée par son rayonnement γ caractéristique (1,78 MeV). Après décroissance complète de cette activité, on mesure celle de l'étalon que l'on place à la surface supérieure du cristal.

Le spectre γ ne montre aucune activité due au molybdène. On note seulement une légère activité de ^{101}Tc; elle n'empêche pas la mesure à cause de la faible énergie des rayonnements β^- et γ. Parmi les autres radioisotopes gênants, nous n'avons relevé que ^{56}Mn, à cause de sa raie de 1,80 MeV, pour des teneurs en manganèse supérieures à 10 $\mu g/g$. Nous avons toujours pu soustraire cette activité de période beaucoup plus longue (2,6 h) que ^{28}Al en l'extrapolant au début des mesures.

TABLEAU.

Résultats de quelques dosages d'aluminium dans le molybdène.

Échantillons de molybdène...	1.	2.	3.	4.
Al (μg/g)...........	3,4 ± 0,5	0,6 ± 0,2	40 ± 3	4,3 ± 0,4

Au cours des mesures de radioactivité, échantillon et étalon ne sont pas placés dans une même position par rapport au cristal. Nous avons calculé un coefficient correctif en irradiant simultanément deux masses connues de nitrate d'aluminium. L'une des portions est dissoute, subit

le même traitement et son activité est mesurée dans les mêmes conditions que l'échantillon. L'activité de l'autre portion est mesurée dans les mêmes conditions que l'étalon. Nous avons obtenu la valeur suivante : $K = 0,58 \pm 0,02$.

La limite inférieure du dosage est de 0,1 µg/g pour les échantillons que nous avons analysés (teneur en manganèse inférieure à 10 µg/g).

Les analyses ont montré la variation de la teneur en aluminium entre des plaques de molybdène de provenance pourtant analogue (tableau).

En conclusion, dans le but de doser un élément qui donne un isotope de courte période (^{28}Al), nous avons résolu les problèmes suivants :

1° dissolution rapide du métal de base;

2° séparation chimique rapide du molybdène, comportant la fixation de l'élément à doser sur un support dont l'activité est facilement mesurable;

3° calcul d'un coefficient corrigeant la différence de géométrie entre ce support et l'étalon.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) M. Fedoroff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (à paraître).
(2) M. Fedoroff, *Radioanalytical Conference Stary Smokovec* (Tchécoslovaquie), avril 1968.
(3) J. S. Fritz et J. E. Abbink, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1080.
(4) F. W. E. Strelow, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 1279.
(5) J. S. Fritz et L. H. Dahmer, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 1272.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.*, 15, *rue Georges-Urbain*, 94-*Vitry*, *Val-de-Marne*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le paramagnétisme de la solution solide de silicium dans le nickel.* Note (*) de MM. **Gérard Chevrier** et **Pierre Lecocq**, présentée par M. Georges Chaudron.

Confirmation d'une transition dans le domaine paramagnétique.

L'étude thermomagnétique de la solution solide de germanium dans le nickel fait apparaître, lorsque le taux de germanium augmente, que le point de transition dans le paramagnétisme s'abaisse, que le moment magnétique du nickel diminue dans l'état paramagnétique de basse température et reste pratiquement constant dans l'état paramagnétique de haute température [(1), (2)]. D'autre part, les courbes de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour des alliages nickel-silicium, courbes dues à Arajs (3) présentent une analogie évidente avec les courbes que nous avons obtenues pour les alliages nickel-germanium. Cela nous a incités à l'étude du paramagnétisme de la solution solide de silicium dans le nickel et à la recherche d'autres propriétés physiques accompagnant la transition.

Les alliages sont préparés par diffusion sous vide à 800°C à partir du nickel et du silicium de grande pureté. La solution solide de silicium dans le nickel est limitée à 12 % atomique de silicium, le paramètre passe de 3,522 Å pour le nickel à 3,512 Å pour l'alliage à 12 %.

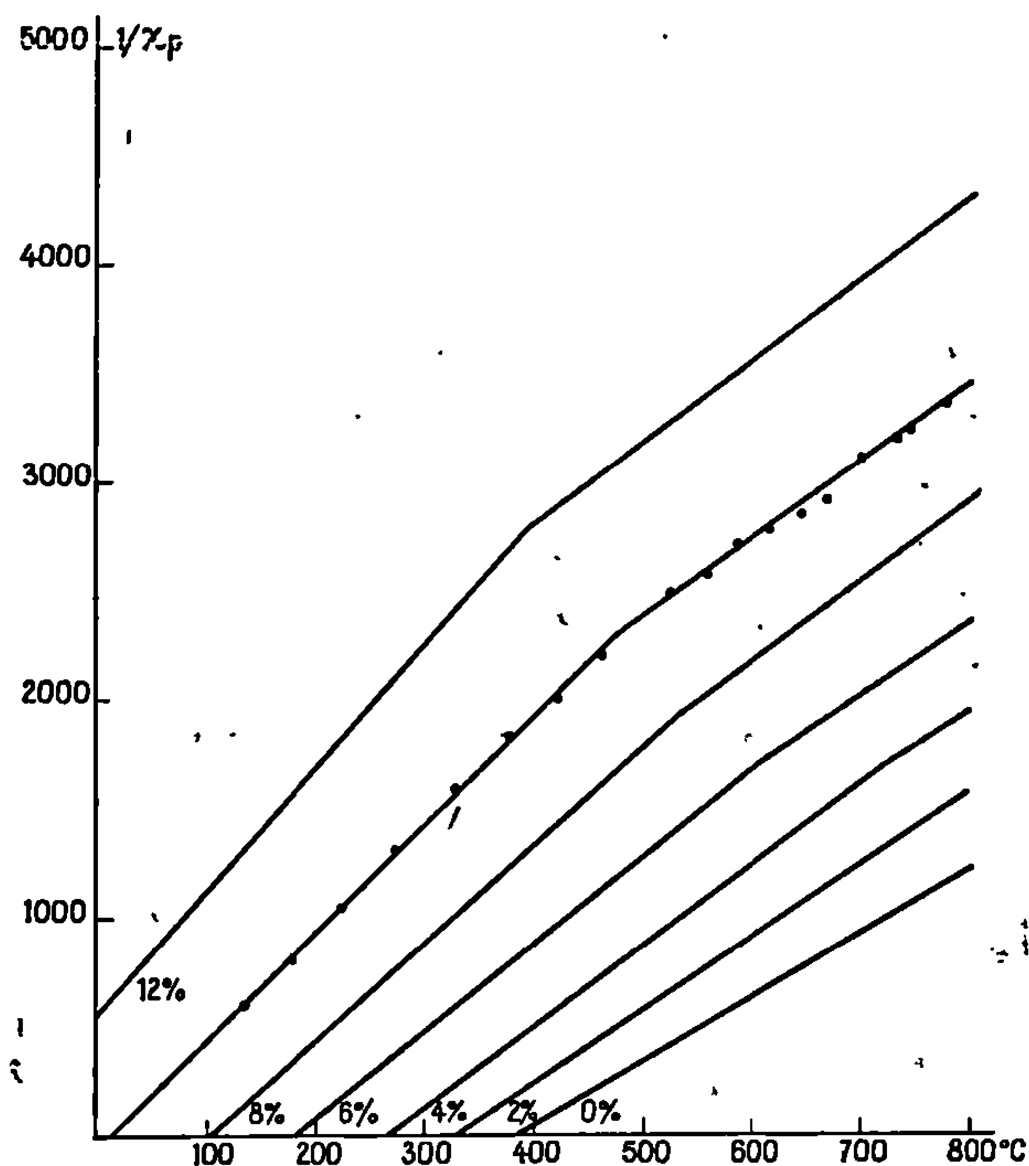
L'étude du domaine paramagnétique de ces alliages, du point de Curie jusqu'à 800°C montre les faits suivants (tableau) :

1° La représentation graphique de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température se présente sous forme de deux demi-droites se coupant à la température T_t, température que nous avons déjà appelée température de transition (*fig.*).

2° La température de transition diminue à mesure que la teneur en silicium augmente et passe de 724°C pour 4 % atomique à 396°C pour 12 % atomique. La température de transition extrapolée pour le nickel pur se situe vers 862°C, ce qui confirme et précise une nouvelle fois les données de Sucksmith et Pearce (4).

3° Dans le domaine de température compris entre le point de Curie ferromagnétique θ_c et la température de transition T_t, ou domaine paramagnétique de basse température, chaque alliage suit une loi de Curie-Weiss caractérisée par une température de Curie θ_p et par une constante de Curie C. Le moment varie linéairement de 1,624 à 1,250 μ_B par atome de nickel, quand la teneur en silicium augmente de 0 à 12 %. La courbe des points de Curie paramagnétiques en fonction de la teneur en silicium est parallèle à celle des points de Curie ferromagnétiques.

4° Dans le domaine de température situé au-dessus de la température de transition T_t, ou domaine paramagnétique de haute température, chaque alliage suit également une loi de Curie-Weiss caractérisée par un point de Curie extrapolé θ'_p et par une constante de Curie C′. Le moment du nickel est sensiblement constant et égal à 1,60 μ_B par atome de nickel quelle que soit la teneur en silicium. La courbe des points de Curie θ'_p est régulière et se situe en dessous de celle des points de Curie θ_c.



Courbes des mesures de susceptibilités
en fonction de la température
pour différents alliages de silicium dans le nickel.

Il faut noter que germanium et silicium semblent avoir, à teneur atomique égale, la même influence sur les caractéristiques magnétiques du nickel. Cette étude renforce l'idée qu'il faut, non pas admettre une perturbation du paramagnétisme du nickel et de ses alliages vers les températures élevées [([5]), ([6])], mais plutôt supposer l'existence de deux états paramagnétiques distincts, le passage de l'un à l'autre correspondant à un véritable changement d'état électronique du nickel [([1]), ([2])].

Une telle transition électronique doit affecter d'autres propriétés physiques que les propriétés magnétiques. Il en est bien ainsi : en effet, la courbe des différences de potentiel aux bornes d'un thermocouple nickel-chrome/nickel à 2 % de silicium en fonction de la température se présente sous forme de trois segments de droite se coupant respectivement à une température T_1 de l'ordre de 340°C et à une température T_2 de l'ordre

Caractéristiques paramagnétiques des solutions solides de silicium dans le nickel.

% at. en silicum.	Domaine paramagnétique de basse température. μ_{eff}.	θ_p (°C).	T(°C).	Domaine paramagnétique de haute température. μ'_{eff}.	θ'_p (°C).
0	1,624	374	–	–	–
2	1,555	330	–	–	–
4	1,506	262	724	1,59	202
6	1,473	186	604	1,63	90
8	1,390	102	532	1,58	0
10	1,330	16	475	1,60	—187
12	1,250	— 90	396	1,58	—368

de 830°C ([7]). Ces deux températures correspondent visiblement au point de Curie ferromagnétique du nickel à 2 % de silicium ($T_1 = \theta_c$) et au point de transition paramagnétique ($T_2 = T_t$).

Ces données nouvelles sur le comportement du nickel à haute température doivent être confirmées par l'étude en cours d'autres solutions solides (zinc et gallium) et par d'autres mesures physiques sur les alliages de nickel, en particulier des mesures de pouvoir thermoélectrique et de résistivité.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

([1]) M. Baudry et P. Lecocq, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1446.
([2]) P. Lecocq, 2e *Conférence sur les dérivés solides des métaux de transition*, Enschede, Hollande, 13 juin 1967.
([3]) Arajs, *Z. Metallkunde*, 58, n° 4, 1967, p. 263-265.
([4]) Sucksmith et Pearce, *Proc. Roy. Soc.*, A, 1938, p. 167-189.
([5]) Manders, *Ann. Phys.*, 11, 1936, p. 167-231.
([6]) Cherchernikov-Volkov-Izvest, *Akad. Nauk. S. S .S. R.*, 21, 1957, p. 1111-1115.
([7]) Lacroix, *Techniques de l'Ingénieur, Mesures et Contrôle*, R. 2590-8.

(*Laboratoire de Chimie minérale*, Bâtiment 465, *Faculté des Sciences d'Orsay*, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude spectrophotométrique de l'évolution de la réaction de réduction des ions du* Cr (VI) *par l'acide éthylène diamine tétraacétique, en milieu acide.* Note (*) de MM. **Pierre Belin**, **Pierre Fouchecourt** et Mme **Françoise Belin-Delaveau**, présentée par M. Georges Champetier.

Les techniques spectrophotométriques permettent de mettre en évidence le rôle des ions $Cr(H_2O)_6^{3+}$ au cours de l'évolution de la réaction de réduction des ions du Cr (VI) par l'acide éthylène-diamine tétraacétique, en milieu acide.

Nous avons montré [(1), (2)] qu'en milieu acide, selon la température, le pH et les proportions initiales des deux réactifs, la réduction des ions du Cr (VI) par l'acide éthylène-diamine tétraacétique (que nous désignerons par la suite par le sigle E. D. T. A. ou par la formule YH_4) conduit soit à la formation exclusive d'ions $[CrYH_2O]^-$ soit à la formation simultanée d'ions $[CrYH_2O]^-$ et $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, soit à la formation exclusive d'ions $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Cependant, ces résultats concernent essentiellement l'état final du système Cr (VI) — E. D. T. A. lorsque toute réaction en milieu acide a cessé. Dans la présente note ce sont les différents stades de l'évolution au cours du temps qui vont être étudiés.

Mode opératoire. — Les essais ont été réalisés aux températures de 80, 90 et 100°C les concentrations initiales des deux réactifs étant $[Cr(VI)] = 10^{-3}$ M (soit $0,5.10^{-3}$ M en $K_2Cr_2O_7$) et $[E. D. T. A.] = 10^{-3}\, r$ M, avec $1 \leqq r \leqq 50$, le p Hse trouvant maintenu à une valeur constante dans l'intervalle 0,5-3,5; leur durée variait de 1 à 7 h.

Chaque expérience a été arrêtée en refroidissant brusquement le système pour le ramener rapidement à la température ambiante, où ont été effectués les examens spectrophotométriques. Une étude préalable nous a en effet montré que vers 20-25°C, la réaction globale entre le Cr (VI) et l'E. D. T. A. évolue si lentement qu'elle peut être considérée comme nulle pendant un intervalle de temps parfois supérieur à 24 h [(2), (3)].

Résultats expérimentaux. — Les courbes d'absorption représentées sur la figure 1 concernent des expériences à pH 3,5, les échantillons ayant été examinés *immédiatement* après la trempe. On peut remarquer la présence de plusieurs points d'intersection.

Mais chacune de ces courbes d'absorption se trouve modifiée lorsque les mélanges réactionnels maintenus à la température ambiante et à pH 3,5, sont soumis ultérieurement à de nouveaux examens spectrophotométriques (*fig.* 2). Si l'on réunit sur un même graphique les courbes obtenues lorsque toute évolution à la température ambiante a cessé, on constate alors qu'elles passent toutes par un même point isobestique (*fig.* 3).

La comparaison des valeurs de la diminution de l'absorption observée à $\lambda = 4450$ Å et de l'augmentation observée à $\lambda = 5450$ Å sur les courbes

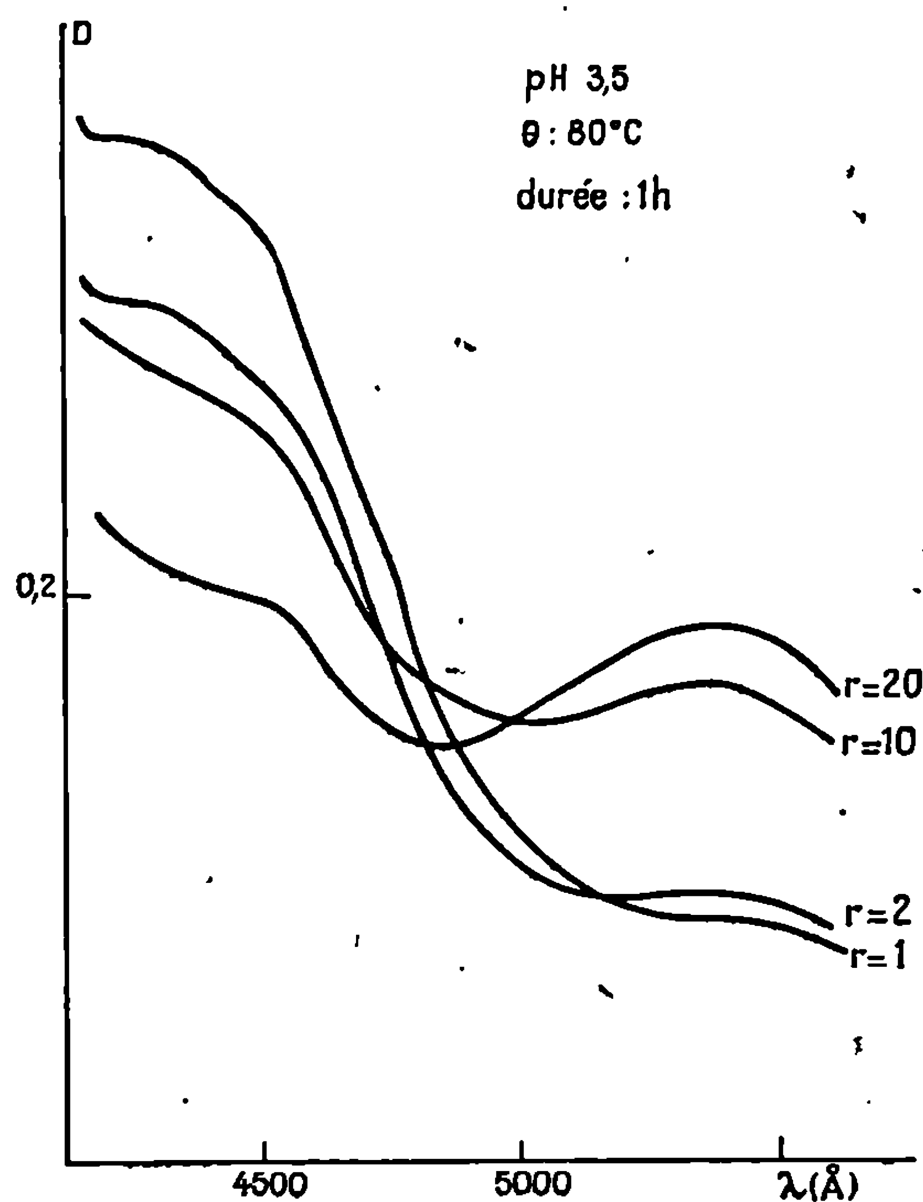


Fig. 1.

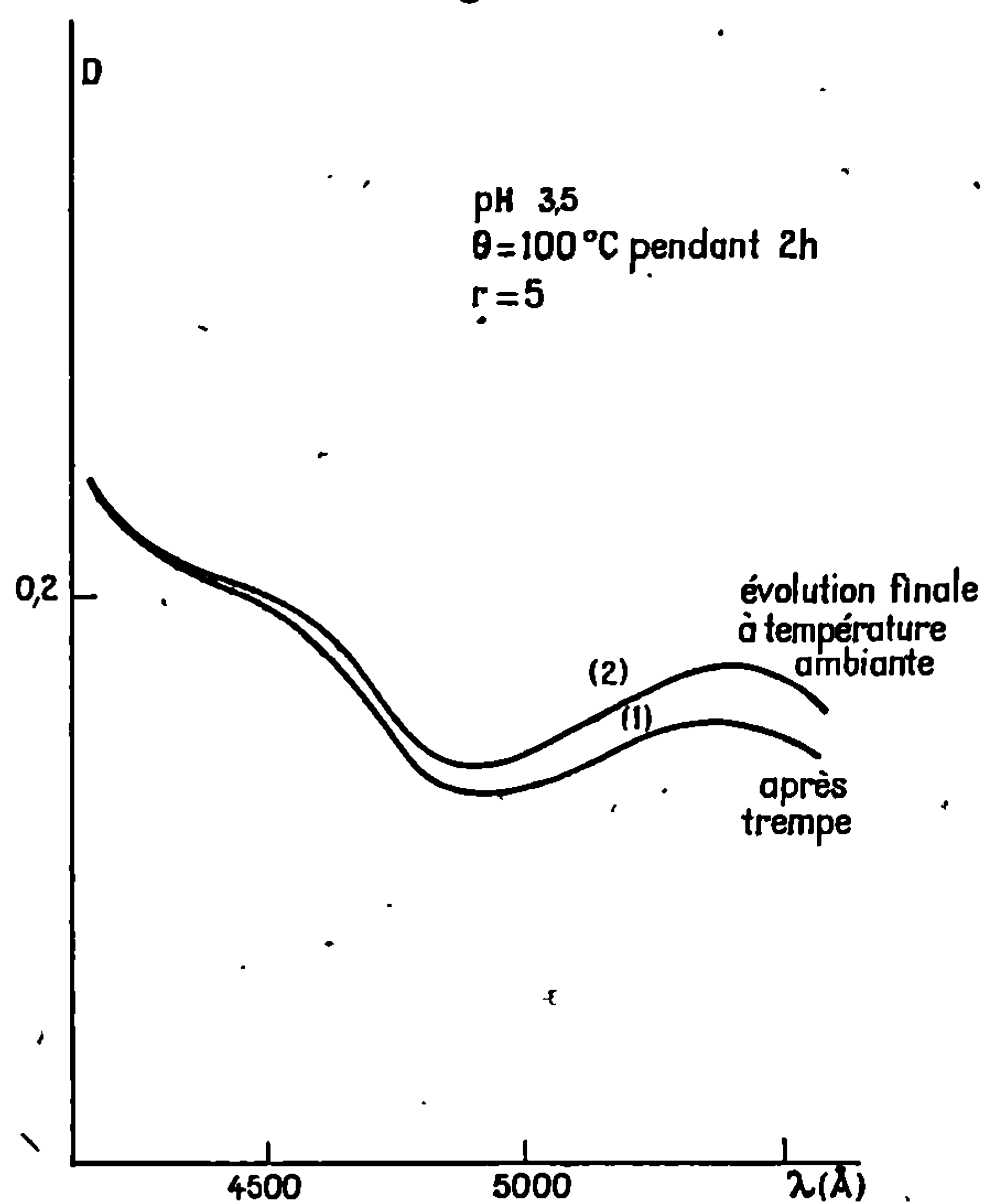


Fig. 2.

de la figure 2 conduit à envisager la formation transitoire d'ions $[Cr(H_2O_6]^{3+}$ qui réagissent ensuite avec l'E. D. T. A. restant. Lorsque l'équilibre qui s'établit entre ce réactif, les ions chromiques et les ions complexonates

est totalement déplacé en faveur de ces derniers, tout le Cr (VI) entré en réaction se retrouve alors sous forme d'ions $[CrYH_2O]^-$. La reproductibilité défectueuse des courbes d'absorption doit d'ailleurs être attribuée à la présence d'ions $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Cette difficulté d'ordre expérimental n'intervient pas lorsque les essais sont réalisés dans les conditions conduisant à un état final différent ; lorsque

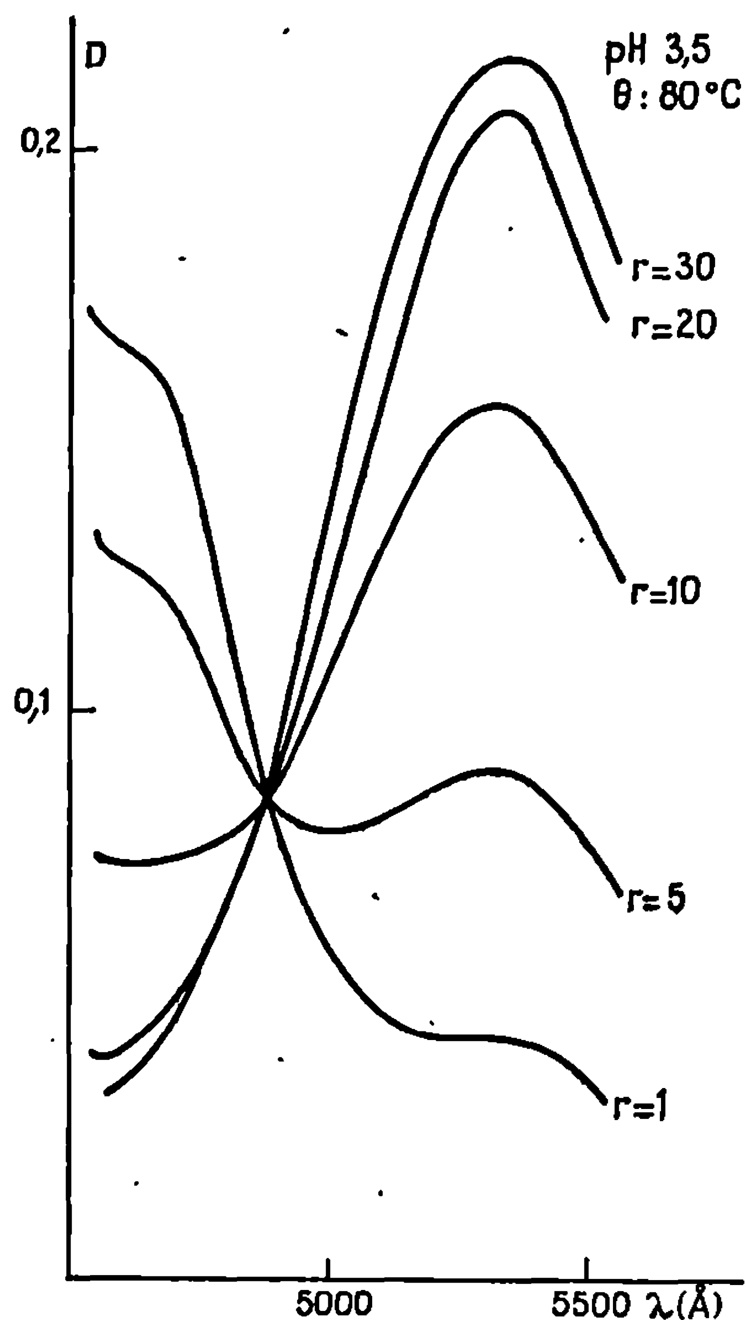


Fig. 3.

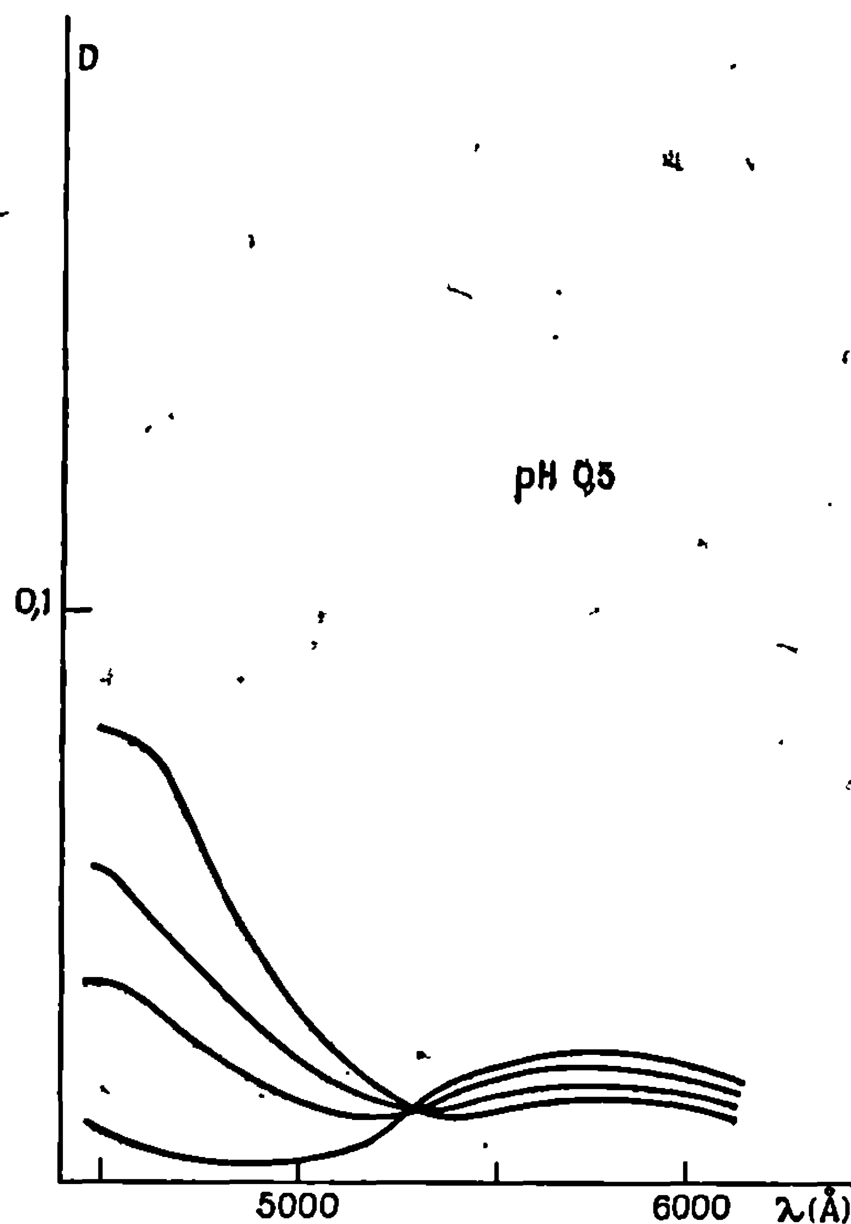
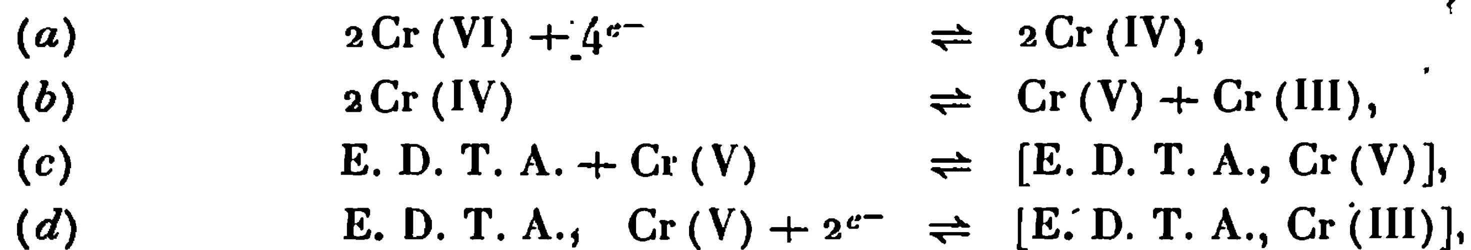


Fig. 4.

les ions du Cr (VI) sont intégralement transformés en ions $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, les courbes d'absorption relatives à l'évolution de la réaction se coupent en effet, en un seul point isobestique (*fig.* 4).

Essai d'interprétation théorique. — La formation transitoire d'ions $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ est compatible avec les mécanismes actuellement proposés pour interpréter la réduction des ions du Cr (VI). Selon Beck et Bardi ([4]), la réaction avec l'E. D. T. A., impliquerait les étapes suivantes :



(*a*) $2\,Cr(VI) + 4e^- \rightleftharpoons 2\,Cr(IV)$,

(*b*) $2\,Cr(IV) \rightleftharpoons Cr(V) + Cr(III)$,

(*c*) E. D. T. A. + Cr (V) $\rightleftharpoons$ [E. D. T. A., Cr (V)],

(*d*) E. D. T. A., Cr (V) + $2e^-$ $\rightleftharpoons$ [E. D. T. A., Cr (III)],

[E. D. T. A., Cr (III)] n'étant autre que l'ion complexonate et Cr (III) représentant les ions $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$.

Nos résultats expérimentaux montrent qu'il faut également tenir compte de l'équilibre



(e) $$Cr(III) + E.D.T.A. \rightleftharpoons [E.D.T.A., Cr\,III]$$

négligé par les précédents auteurs. La formation d'autres complexes entre Cr (III) et des produits de l'oxydation de l'E. D. T. A. nous apparaît également une hypothèse vraisemblable.

Quant à la réduction intégrale des ions du Cr (VI) en ions $[Cr(H_2O_6)]^{3+}$, elle peut être expliquée en admettant que dans les conditions expérimentales où elle intervient le complexe [E. D. T. A., Cr (V)] ne peut se former, la réaction



(c′) $$Cr(V) + 2e^- \rightleftharpoons Cr(III)$$

se substituant aux réactions (c) et (d). Dans ces conditions, on peut considérer que le processus réactionnel consiste uniquement en une oxydation de l'E. D. T. A. par le système oxydoréducteur Cr (VI)/Cr (III).

Ce système Cr (VI)/Cr (III) semble d'ailleurs jouer un rôle important vis-à-vis des produits organiques résultant de l'oxydation de l'E. D. T. A. Nous aborderons ce problème dans une prochaine Note; signalons dès à présent l'intérêt des résultats concernant l'évolution du Cr (VI) pour l'étude générale des réactions entre le Cr (VI) et l'E. D. T. A.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) P. Fouchecourt et P. Belin, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 605.
(2) P. Belin et P. Fouchecourt, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 539.
(3) P. Fouchecourt, *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1966.
(4) M. Beck et I. Bardi, *Magy. Kem. Folyaret*, 69, 1963, p. 60.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale, Collège Scientifique Universitaire de Tours, parc de Grandmont, 37-Tours, Indre-et-Loire.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sel acide de sodium, d'anion mixte ortho et pyrophosphate,* $Na_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$. Note (*) de M. ALAIN NORBERT et Mlle MARGUERITE JOUCLA, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation par voie aqueuse, purification et analyse du sel $Na_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$; étude de sa stabilité à chaud ou en atmosphère humide; caractérisation par diagramme de diffraction X sur poudre et par spectre d'absorption infrarouge; comparaisons avec le sel homologue de potassium.

Les grandes analogies de propriétés observées entre les orthophosphates hémimétalliques de sodium et de potassium nous ont conduits à envisager la possibilité d'existence pour le sodium d'un sel acide, d'anion mixte ortho et pyrophosphate, homologue du sel de potassium $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ étudié récemment par Brun (1).

Ce sel de formule $Na_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ est obtenu par cristallisation totale de sa solution aqueuse, sous vide et en présence d'anhydride phosphorique, à une température voisine de 0°C, pour ralentir au maximum l'hydrolyse des ions pyrophosphates en ions orthophosphates; cette réaction est en effet favorisée par un milieu fortement acide et par une élévation de température. Contrairement à ce que l'on observe pour le sel de potassium, la cristallisation spontanée ne fournit généralement qu'un mélange d'orthophosphate $NaH_5(PO_4)_2$ et de pyrophosphate $NaH_3P_2O_7$ qui peuvent être considérés comme les composants du sel mixte étudié; la formation de ce sel doit être amorcée par introduction de germes, sous forme de microcristaux, soit du sel homologue de potassium, soit du sel cherché, en provenance d'une préparation antérieure. Le sel mixte $Na_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ ne semble pouvoir apparaître spontanément que dans le cas d'une cristallisation très lente de la solution saturée, mais alors on n'obtient pas un produit pur; on est toujours en présence d'un excès d'ions orthophosphates formés par hydrolyse.

Nous avons aussi essayé de préparer ce sel mixte par réaction dans l'état solide entre l'orthophosphate hémisodique $NaH_5(PO_4)_2$ et le pyrophosphate monosodique $NaH_3P_2O_7$, par compression du mélange des poudres à 10 t/cm² et chauffe vers 100°C, mais aucune réaction ne s'amorce dans ces conditions; les essais de fusion simultanée ont aussi échoué, l'ion pyrophosphate ne se maintenant pas au cours de ce traitement. Ce sel n'apparaît pas non plus lors de la déshydratation à chaud de l'orthophosphate hémisodique pour donner des phosphates plus condensés, ni par hydrolyse ménagée du pyrophosphate monosodique qui conduit directement à l'orthophosphate, en atmosphère légèrement humide.

La composition du sel mixte a été contrôlée par dosage acidimétrique, en solution aqueuse, à température voisine de 0°C; en opérant rapidement avec des solutions toujours froides, il est possible d'éviter l'hydrolyse

des ions pyrophosphate et d'obtenir des résultats reproductibles. Le dosage de la troisième acidité de l'ion orthophosphorique est réalisé indirectement, après précipitation de tous les ions phosphate par le nitrate d'argent, suivant la méthode indiquée par Gerber et Miles ([2]).

Le problème de la purification est ici très délicat, compte tenu que la préparation est réalisée en solution aqueuse alors que les équilibres solution-solide ne sont pas connus et sont pratiquement impossibles à étudier; l'hydrolyse est très rapide à 20°C et des états d'équilibre véritable sont très difficiles à atteindre à 0°C par suite de la très grande viscosité des solutions. Des essais de lavage à l'éther, suivant la méthode précédemment décrite ([4]), à partir de sel mixte contenant un excès d'acide orthophosphorique ou d'acide pyrophosphorique ont montré que le premier s'élimine beaucoup plus aisément que le second; dans ces conditions un excès d'ion pyrophosphate est à proscrire, le pyrophosphate monosodique cristallisant aisément. Nos divers essais nous ont effectivement montré que les meilleurs résultats sont obtenus à partir d'une solution saturée à 0°C, contenant 10 à 20 % d'excès d'acide orthophosphorique et un léger défaut d'ion sodium (2 à 5 %) par rapport aux ions pyrophosphates dont la teneur décroît systématiquement par hydrolyse, malheureusement d'une quantité non prévisible; après lavage à l'éther du solide, cristallisé rapidement, on obtient généralement le sel recherché à un degré de pureté satisfaisant.

Dans le cas du sel mixte de potassium le problème de la purification est simplifié puisque le pyrophosphate monométallique ne se forme pas par concentration de solutions aqueuses [les données de notre Note précédente ([3]) se rapportent au sel mixte $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ et non au pyrophosphate $KH_3P_2O_7$]; par contre, une prolongation du lavage à l'éther provoque la destruction progressive du sel mixte avec formation du pyrophosphate dimétallique.

Le sel mixte de sodium est peu hygroscopique, moins que l'orthophosphate hémisodique mais un peu plus que le pyrophosphate monosodique; comme le sel homologue de potassium, il ne présente pas d'hydrate stable à 20°C et la formation de solution saturée provoque la transformation progressive du sel mixte en pyrophosphate dimétallique; la solubilité de ces deux sels mixtes est donc non congruente et le premier solide qui apparaît par cristallisation à 20°C semble être du pyrophosphate dimétallique.

La température de fusion du sel $Na_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ a été déterminée à l'aide d'un microscope à platine chauffante; elle est de 125 ± 1°C donc légèrement inférieure à celle de l'orthophosphate hémimétallique (135°C), l'écart étant voisin de celui observé pour les sels de potassium (114° pour le sel mixte, 127° pour l'orthophosphate).

Le diagramme de diffraction X obtenu par la méthode des poudres pour $Na_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ est caractéristique de ce sel, mais très proche,

tant par la position des raies de diffraction que par les intensités du diagramme X, de l'orthophosphate hémisodique. Bien que les données cristallographiques de l'orthophosphate soient connues ([5]), nous n'avons pas réussi à déterminer les paramètres de la maille cristalline du sel mixte; cependant la plus grande complexité du diagramme du sel mixte aux petits angles conduira certainement à envisager une maille plus volumineuse que pour l'orthophosphate; un essai de préparation de monocristaux est en cours. Le diagramme de poudre du sel mixte présente aussi des analogies marquées avec ceux du sel mixte de potassium et du pyrophosphate monosodique. Nous donnons ci-dessous les distances interréticulaires et les intensités relatives des principales raies du diagramme de diffraction de $Na_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$.

7,07 (f), 5,77 (f), 5,37 (f), 5,18 (f), 5,02 (f), 4,43 (m), 4,26 (tF), 3,81 (ttF), 3,56 (m), 3,52 (ttF), 3,44 (mF), 3,35 (mF), 3,32 (mF), 3,27 (m), 3,13 (m), 3,02 (f), 2,930 (m), 2,875 (mF), 2,810 (f), 2,590 (F), 2,520 (m), 2,385 (f), 2,300 (f), 2,245 (m), 2,210 (f), 1,905 (f), 1,795 (f), 1,775 (mf).

L'étude infrarouge en pastille KBr permet de mettre en évidence, comme pour le sel de potassium, les vibrations à peine déformées caractéristiques des ions ortho et pyrophosphate. Malgré la très mauvaise qualité des enregistrements, phénomène général pour les spectres de composés présentant de nombreuses liaisons hydrogène, on peut admettre que les deux types d'anions phosphoriques gardent leur individualité propre dans le réseau cristallin de ces sels mixtes, le mélange des sels $NaH_5(PO_4)_2$ et $NaH_3P_2O_7$ ayant un spectre infrarouge pratiquement identique à celui du sel mixte.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

([1]) BRUN, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 839.
([2]) GERBER et MILES, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 1938, p. 519.
([3]) SILBER et NORBERT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4023.
([4]) NORBERT, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 10.
([5]) NORBERT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 705.

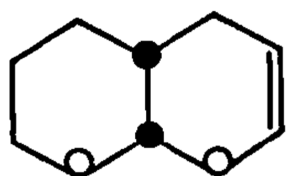
*(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Estimation de l'effet anomère en série hétérocyclique oxygénée fusionnée.* Note (*) de M. **Gérard Descotes**, Mme **Michèle Lissac**, MM. **Jean Delmau** et **Jean Duplan**, présentée par M. Charles Dufraisse.

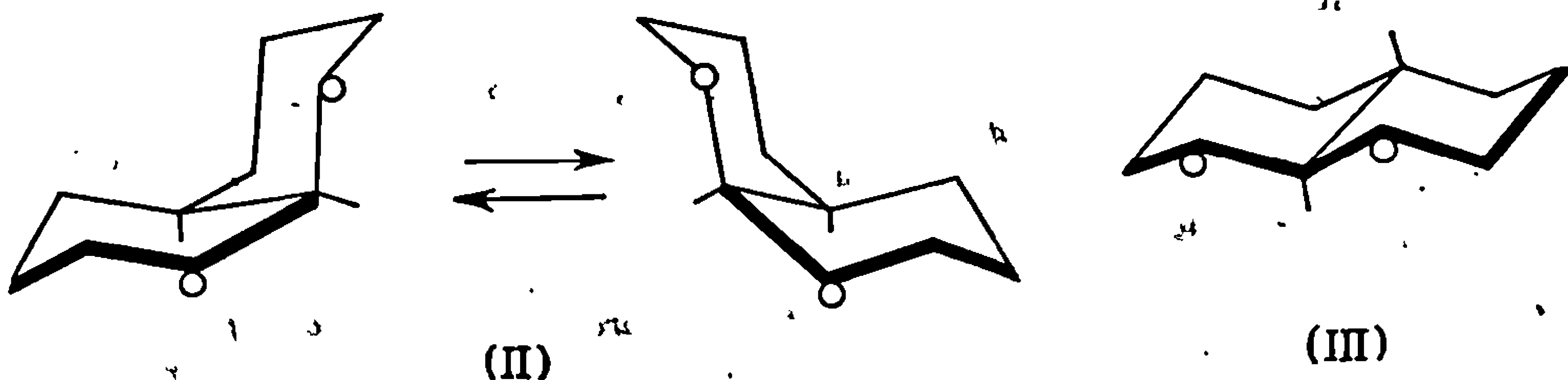
Le dioxa-1.8 décahydronaphtalène présente un équilibre d'isomérisation estimé à 57 % de forme *cis* (II) et 43 % de forme *trans* (III). Cet équilibre permet de calculer une valeur de 1,4 kcal/mole pour l'effet anomère dans les hétéroeyeles oxygénés fusionnés.

Le dihydropyranne peut jouer le rôle de diénophile vis-à-vis de l'acroléine et donner le dioxa-1.8 octahydronaphtalène (I) selon (1). Les données R. M. N. confirment la jonction *cis* des cycles pour (I). L'équilibration de ce composé est en cours d'étude.

L'hydrogénation catalytique de (I) conduit au décahydronaphtalène *cis* (II) qui est en équilibre conformationnel comme la décaline *cis*. Le proton anomère de fonction de cyclé résonne à $4,60.10^{-6}$ (benzène) et se présente sous forme d'une raie unique dont la largeur à mi-hauteur est de 5 Hz.



(I)



(II) (III)

Le traitement en milieu acide *p*-toluène sulfonique de (II) permet d'atteindre en 90 mn à température ordinaire, un mélange d'équilibration avec 57 % de (II) et 43 % de (III). Les mêmes pourcentages ont été obtenus en soumettant à ce même traitement, l'isomère *trans* (III) isolé par C. P. V. préparative (colonne Carbowax 3 M à 190°C). Ce dérivé (III) présente en R. M. N. un proton anomère de jonction de cycle purement axial ($\delta = 3,86.10^{-6}$; $J \simeq 7$ Hz; benzène).

Cet équilibre indique donc une plus grande stabilité de l'isomère *cis* (II) probablement due à l'effet anomère qui favorise la jonction *cis* des cycles.

En effet, la différence entre (II) et (III) peut être estimée *a priori* en tenant compte des interactions gauches intervenant pour l'isomère *cis* (II). Retenant 0,85 ± 0,05 kcal/mole pour l'interaction gauche de type butane [2] et 0,8 ± 0,1 kcal/mole pour l'interaction d'un substituant OR axial avec le cycle [[2], [3]], on trouve entre les deux isomères une différence d'enthalpie de 1,65 ± 0,15 kcal/mole qui correspond à une différence d'énergie libre de 1,23 kcal/mole. L'isomère *trans* (III) devrait donc se trouver très fortement majoritaire (∼ 90 %) dans l'équilibre.

En fait, les valeurs expérimentales de 57 % pour (II) et 43 % pour (III) correspondent à une différence d'énergie libre de — 0,17 ± 0,05 kcal/mole en faveur de l'isomère *cis* (II). L'écart entre cette valeur et l'estimation *a priori* de 1,23 kcal/mole correspond à une stabilisation de l'isomère (II) de 1,4 ± 0,2 kcal/mole.

Cette stabilisation peut s'expliquer par *l'effet anomère*, la liaison C—O de l'un des cycles occupant dans une jonction *cis* une position axiale par rapport à l'autre.

La valeur de 1,4 kcal/mole calculée pour l'effet anomère en série hétérocyclique oxygénée fusionnée correspond à celle donnée récemment par Anderson et Sepp dans le cas des alcoxy-2 tétrahydropyrannes simples [5].

(*) Séance du 14 octobre 1968.

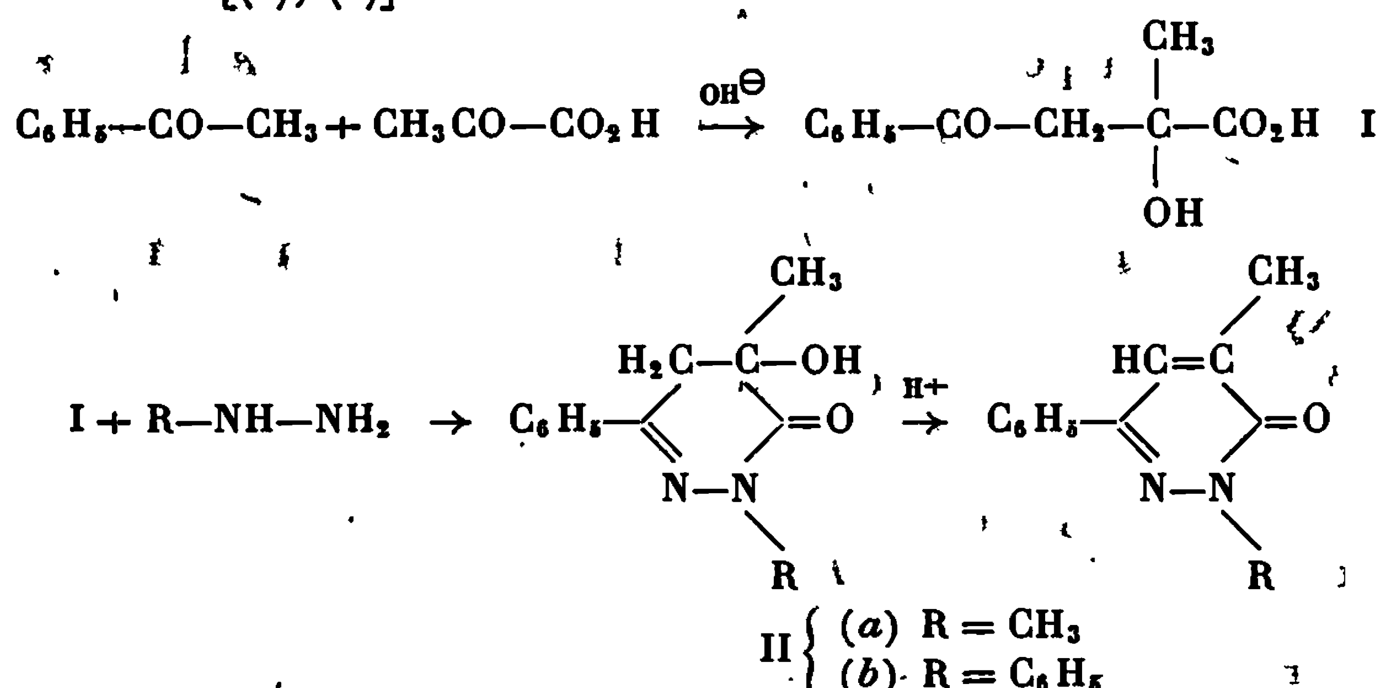
(1) R. PAUL et S. TCHELITCHEFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 672.
(2) E. L. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. J. ANGYAL et G. A. MORRISON, *Conformational Analysis*, Interscience, 1965, p. 231.
(3) J. DELMAU, J. C. DUPLAN et M. DAVIDSON, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3939.
(4) R. U. LEMIEUX et N. J. CHÜ, *Abstracts of Papers, Amer. Chem. Soc.*, 133, 1958, p. 31 N.
(5) C. B. ANDERSON et D. T. SEPP, *Tetrahedron Letters*, 24, 1968, p. 1707.

(Laboratoire de Chimie organique II, E.S.C.I.L. et Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze Novembre 1918, 69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du N-bromosuccinimide sur des méthyl-4 phényl-6 pyridazones-3.* Note (*) de MM. **Gérard Leclerc** et **Camille-Georges Wermuth**, présentée par M. Charles Dufraisse.

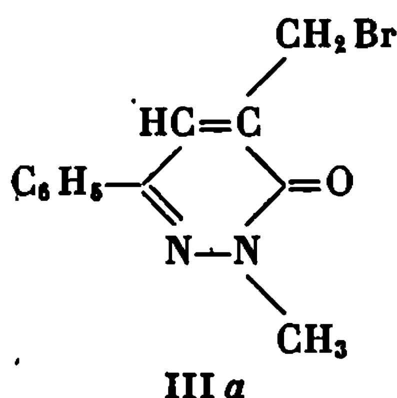
La diphényl-2.6 méthyl-4 pyridazone-3 et la diméthyl-2.4 phényl-6 pyridazone-3 sont monobromées, puis gem-dibromées en position exocyclique par le N-bromosuccinimide en présence de peroxyde de benzoyle.

La condensation en milieu alcalin de l'acétophénone et de l'acide pyruvique conduit à l'acide α-méthyl β-benzoyllactique I qui est aisément transformé par action d'hydrazines substituées en pyridazones-3 II correspondantes [(1), (2)] :

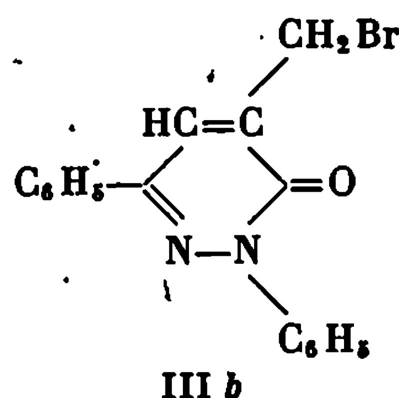


Les pyridazones II obtenues portent toutes un substituant méthyle en position 4. Or, nous avons montré que le noyau des pyridazones-3 n'était que partiellement aromatique puisqu'il est attaqué par les hydrures mixtes (2) et par le méthylure de diméthylsulfoxonium (3), donc le méthyle en position C_4 devrait présenter une réactivité intermédiaire entre celle d'un méthyle « allylique » et celle d'un méthyle « benzylique ». Dans les deux cas, il devrait être bromé par le N-bromosuccinimide (NBS) suivant la réaction de Wohl-Ziegler [(4), (5)]. Cette réaction présente un certain intérêt synthétique puisque les dérivés bromés en position allylique ou benzylique sont susceptibles d'être transformés dans un stade ultérieur en amines, en alcools, etc.

Nous avons confirmé cette hypothèse en préparant par action d'un équivalent de NBS sur un équivalent des pyridazones-3 II *a* et II *b* les dérivés



III *a*



III *b*

TABLEAU

Rendements et constantes physiques des bromopyridazones.

	1 équiv. de NBS (Rdt %).	2 équiv. de NBS (Rdt %).	Solvant de recristallisation F (°C).	R_f (*) $CHCl_3$ AcOEt $n\text{-}C_6H_{14}$ (1:1:1).	C % Calc. Tr.	H % Calc. Tr.	N % Calc. Tr.	Br % Calc. Tr.
III *a*	41	29	CCl_4 105-107	0,65	51,62 / 51,40	3,97 / 3,94	10,03 / 10,04	28,62 / 28,46
IV *a*	10	35	$n\text{-}C_6H_{14}$ 110-112	0,76	40,25 / 40,25	2,81 / 2,78	7,82 / 8,07	44,63 / 44,87
III *b*	25	26	CCl_4 $n\text{-}C_6H_{14}$ 140	0,75	59,83 / 59,93	3,83 / 3,80	8,21 / 8,18	23,42 / 23,33
IV *b*	8,5	59	$n\text{-}C_6H_{14}$ 122	0,83	48,46 / 48,38	2,88 / 2,89	6,66 / 6,71	38,04 / 38,28

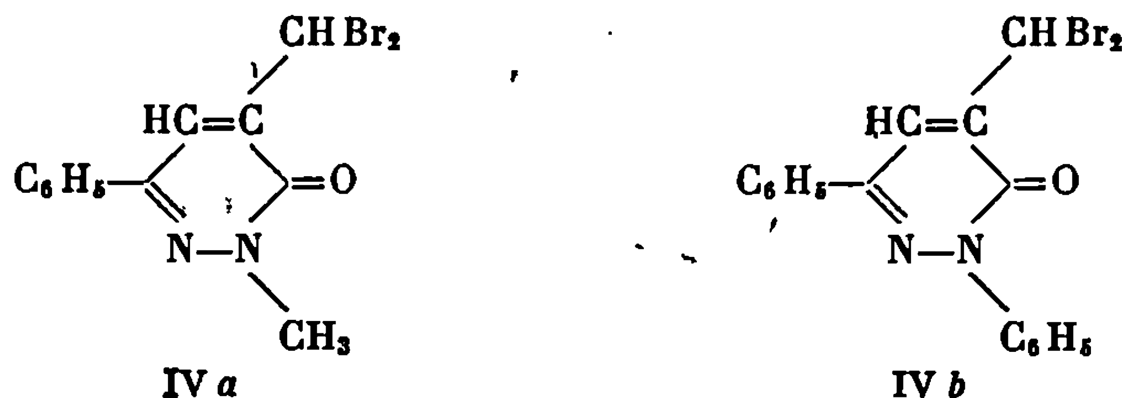
(*) Les R_f ont été obtenus sur plaques minces de gel de silice « Merck Fertigplatten F 254 » sans activation préalable.

monobromés III *a* et III *b*. Ces derniers sont accompagnés d'une quantité appréciable de dérivés dibromés IV *a* et IV *b*. Les structures des produits III *a* et III *b* ont été établies par la spectroscopie infrarouge, de R. M. N., ainsi que par l'analyse centésimale.

L'introduction d'un atome de brome n'a que peu d'influence sur le spectre infrarouge des composés III *a* et III *b* puisque les carbonyles apparaissent normalement vers 1650 cm^{-1} et la double liaison vers 1600 cm^{-1}.

En spectroscopie de R. M. N. ($CDCl_3$) les groupements méthyliques des composés III *a* et III *b* sortent à $\delta = 4{,}5.10^{-6}$ alors que les groupements méthyles des pyridazones-3 correspondantes II *a* et II *b* sortent à $2{,}2.10^{-6}$ ($\Delta\delta = 2{,}3.10^{-6}$).

En faisant agir deux équivalents de NBS sur un équivalent des pyridazones-3 III *a* et II *b* on augmente considérablement l'importance des dérivés dibromés IV *a* et IV *b* aux dépens des dérivés monobromés III *a* et III *b* (*voir* tableau).



L'introduction d'un deuxième atome de brome doit provoquer un déblindage du proton méthylidynique d'environ $2{,}3.10^{-6}$ vers les champs faibles. Ceci est en accord avec la valeur expérimentale trouvée de $\delta = 6{,}9.10^{-6}$. Il est à noter que le proton vinylique H_5 du composé IV *b*

est également fortement déplacé vers ces champs faibles ($8,34.10^{-6}$) alors que ce même proton est perdu dans la région des aromatiques pour la monobromopyridazone III *b* et apparaît à $7,42.10^{-6}$ pour la pyridazone non bromée II *b*.

MODE OPÉRATOIRE. — *Avec* 1 équiv *de NBS.* — Porter pendant 4 b à 70° au bain d'huile une solution de 10 cm^3 de benzène contenant 5 mmole de pyridazone II *a* ou II *b*, 10 mg de peroxyde de benzoyle et 5 mmole de NBS. Évaporer le benzène, reprendre au chloroforme et laver à plusieurs reprises à l'eau. Sécher la solution chloroformique sur $MgSO_4$ et séparer sur deux plaques préparatives de gel de silice « Merck ».

Avec 2 équiv *de NBS.* — Le temps de chauffage est porté à 18 h et la quantité de NBS par rapport à la pyridazone engagée a été doublé.

Le tableau ci-dessus donne les principales constantes physiques des produits obtenus ainsi que leurs analyses centésimales.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) C. G. WERMUTH, *Agressologie*, 6, 1965, p. 383.
(2) G. LECLERC et C. G. WERMUTH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1307.
(3) G. LECLERC et C. G. WERMUTH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4123.
(4) A. WOHL, K. ZIEGLER, A. SPAETA et E. SCHAAF, *Chem. Ber.*, 52, 1919, p. 51.
(5) W. SCHUMANN et E. WINKELMANN, *Ann.*, 551, 1942, p. 80.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'oxyde d'azote* (III) *sur l'α-méthylstilbène.* Note (*) de Mme **Ginette Doucet-Baudry** et M. **Jean-Claude Biechler**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des vapeurs nitreuses (NO et NO_2) sur une solution éthérée froide d'α-méthylstilbène *trans* F 81° conduit à un magnifique précipité cristallisé bleu foncé qui s'altère rapidement à la température ordinaire en présence de solvants.

Les composés d'addition obtenus par action de l'oxyde d'azote (III) sur une oléfine sont des pseudonitrosites ou composés nitrosonitrés. Ils ont été généralement reconnus comme dimoléculaires (1); ils sont cristallisés et incolores tandis que les composés monomères sont bleus ou verts. Tous les auteurs sont d'accord pour dire que l'édifice dimère est réalisé grâce au groupement nitroso. De nombreux auteurs et notamment Lüttke (2) ont montré par la spectrographie infrarouge que les pseudonitrosites incolores sont dimères. La vibration de valence ν(N=O) du monomère devrait apparaître dans la région d'absorption des doubles liaisons vers 1500 à 1600 cm^{-1}. Au contraire, on place la bande de vibration de valence ν(N=O) des composés nitrosés dimères entre 1176 et 1420 cm^{-1}.

L'α-méthylstilbène ayant fait l'objet de nombreux travaux dans notre laboratoire, il nous a semblé utile d'étudier son comportement à l'égard de l'oxyde d'azote (III). L'addition d'un mélange stœchiométrique gazeux de monoxyde et de dioxyde d'azote (2 NO + 1/2 O_2) à une solution éthérée d'α-méthylstilbène refroidie entre —10 et —15°C conduit à un composé cristallisé bleu intense. Le spectre infrarouge de ce composé montre la bande de vibration ν(N=O) du monomère à 1563 cm^{-1} et les bandes de vibrations de valence symétrique et asymétrique ν(—NO_2) à 1360 et 1550 cm^{-1}. Sans préjuger du mécanisme, radicalaire ou ionique, d'addition de N_2O_3 à l'α-méthylstilbène, il semble évident que le groupement nitroso est fixé sur l'atome de carbone porteur du groupement méthyle. Il est intéressant de noter que les composés obtenus par action de l'oxyde d'azote (III) sur le stilbène et sur le triméthyléthylène (3) sont des dimères incolores ainsi que celui isolé récemment avec le β, β-diméthylstyrolène (4). La réaction d'addition de N_2O_3 à l'α-méthylstilbène faite à la température ordinaire ou faite en laissant le produit bleu se réchauffer dans l'éther, conduit à un composé incolore qui fond à 145°C après plusieurs cristallisations dans l'alcool.

D'après de nombreux auteurs [(5) à (8)] l'action de l'oxyde d'azote (IV) suit le même processus d'addition que celui de l'oxyde d'azote (III). Nous avons fait réagir à 0°C le bis-dioxyde d'azote sur une solution éthérée

de notre hydrocarbure. Après évaporation du solvant sous pression réduite, nous avons obtenu le même produit F 145° après plusieurs cristallisations dans l'alcool. Nous avons encore isolé ce même produit par action de l'acide nitrique ($d = 1{,}43$) en milieu d'acide acétique sur notre produit bleu. Les spectres infrarouges de ces trois produits sont identiques et montrent les bandes de vibration $\nu(-NO_2)$ symétrique et asymétrique à 1360 et à 1545 cm^{-1}. Les bandes de vibration de valence $\nu(N{=}O)$, $\nu(O{-}N{=}O)$ et $\nu(O{-}NO_2)$ étant absentes, nous avons attribué au produit F 145° la structure d'un dérivé dinitré, la molécule renfermant deux atomes d'azote.

Le produit bleu mis en suspension dans le benzène à la température ordinaire laisse dégager des vapeurs nitreuses et disparaît en se décolorant. Il se forme du dérivé dinitré. La même opération faite dans le vide en tube scellé permet d'identifier, par chromatographie, du monoxyde d'azote et de l'azote en quantité double, mais pas de dioxyde d'azote.

Le produit bleu tiédi dans l'alcool ne donne pas lieu à l'apparition de vapeurs nitreuses; après disparition de la coloration bleue on obtient, par refroidissement, l'hydrocarbure de départ F 81° en quantité importante

La formation du dérivé dinitré à partir du produit bleu est loin d'être quantitative. Nous avons trouvé d'importantes quantités d'acétophénone et de benzaldéhyde identifiés par chromatographie en phase gazeuse et par leurs semicarbazones.

Le produit bleu et le dérivé dinitré ont été réduits par le tétrahydruroaluminate de lithium; il se forme un mélange d'une monoamine et d'une diamine caractérisées par leur chlorhydrate et leur dérivé benzoylé.

Détails expérimentaux :

Produit bleu, nitro-1 nitroso-2 diphényl-1.2 propane : $C_{15}H_{14}N_2O_3$; F 96-98° (déc.), Rdt 40 %; analyse peu précise.

Dinitro-1.2 diphényl-1.2 propane : $C_{15}H_{14}N_2O_4$; aiguilles incolores, F 145°. Analyse : calculé %, C 62,23; H 4,84; N 9,78; trouvé %, C 62,96; H 4,88; N 9,59.

Benzoylamino-1 diphényl-1.2 propane : $C_{22}H_{21}NO$; F 198° (⁹). Analyse : calculé %, N 4,44; trouvé %, N 4,46.

Di-[benzoylamino]-1.2 diphényl-1.2 propane : $C_{29}H_{26}N_2O_2$; F 100-102°. Analyse : calculé %, N 6,45; trouvé %, N 6,23.

Alors que l'α-méthylstilbène *cis* liquide ne donne pas de nitrosochlorure [10], il conduit avec l'oxyde d'azote (III) à un composé bleu, monomère, F 66-68° (déc.), peu stable.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) O. PILOTY, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 31, 1898, p. 456; 35, 1902, p. 3090.
(2) W. LÜTTKE, *Angew. chem.*, 66, 1954, p. 159; 69, 1957, p. 99.
(3) H. WIELAND et E. BLÜMICH, *Annalen*, 424, 1921, p. 80; J. SCHMIDT, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 35, 1902, p. 2331.
(4) R. PERROT et J. TUAILLON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2708.
(5) H. SCHECHTER et F. CONRAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5610.
(6) C. R. POSTER et B. WOOD, *J. Inst. Petroleum*, 37, 1951, p. 388; 38, 1952, p. 877.
(7) N. LÉVY et C. W. SCAIFE, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 1093; 1949, p. 2627.
(8) W. K. SEIFERT, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 125.
(9) Mme G. DOUCET et R. PERROT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 483.
(10) Mme G. DOUCET-BAUDRY, *Thèse*, Besançon, 1966, p. 46.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences
32, rue Mégevand, 25-Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Mannich sur le phénylnitrométhane.*

Note (*) de Mlle DANIELLE PATOURAUX et M. JEAN DECOMBE, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation de Mannich avec le phénylnitrométhane n'a jamais pu être réalisée par voie directe. Nous l'avons réussie en préparant d'abord dans des conditions très précises, le dérivé monométhylolé du composé nitré, lequel se condense avec d'excellents rendements avec les amines secondaires.

Dans le cadre de nos recherches sur les nitro- et amino-alcools, nous avons été amenés à tenter de réaliser une réaction de Mannich sur le phénylnitrométhane.

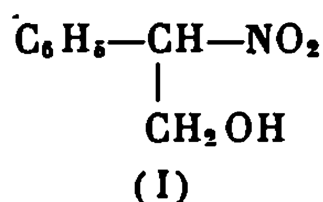
Cerf de Mauny (1) qui a étudié grand nombre de condensations de Mannich avec des nitrocarbures aliphatiques homologues du nitrométhane, n'a pas pu obtenir la condensation du phénylnitrométhane avec le formol et la diéthylamine.

Hal. G. Johnson (2), qui a réalisé de nombreuses réactions entre dérivés nitrés formol et amines, ne signale aucune réaction avec le phénylnitrométhane.

Senkus (3), par addition de deux moles de diéthylamine et de trois moles de formol sur une mole de phénylnitrométhane, n'obtient que le nitro-5 diméthyl-1.3-phényl-5 hexahydropyrimidine.

Tous nos essais de condensations classiques du phénylnitrométhane avec le formol et les amines secondaires, quelles que soient les conditions opératoires s'avérèrent infructueux. Signalons, en particulier, l'action de la méthylolamine qui conduit uniquement au triphénylisoxazol, fondant à 212°, par cyclisation de trois moles de phénylnitrométhane.

Nous inspirant de Hal. G. Johnson (2), nous avons pensé à former préalablement le monométhylol correspondant au phénylnitrométhane, inconnu jusqu'alors (I) :



$$C_6H_5—CH(CH_2OH)—NO_2 \quad (I)$$

Fieser et Gates (4) par action de deux moles de formol sur le phénylnitrométhane à *la température ambiante*, en présence de triéthylamine, obtiennent le diméthylolphénylnitrométhane.

Mais quelles que soient les proportions de formol et de dérivé nitré nous avons toujours obtenu le nitrodiol.

Colonges (5) et ses collaborateurs en condensant par cette méthode une mole de formol et une mole d'époxy-2.6 nitro-1 hexane n'avaient pu non plus s'arrêter au monométhylol correspondant. Par contre, en utilisant le procédé de Kamlet (6), qui fait réagir la combinaison bisulfitique du formol ou d'un aldéhyde quelconque sur le dérivé sodé du composé nitré, Colonges

obtient aisément le monoalcool. Malheureusement cette méthode échoua dans notre cas.

Finalement nous avons réussi à obtenir le monoalcool correspondant au phénylnitrométhane, tout simplement en *maintenant vers* 10° le mélange réactionnel constitué d'une mole de phénylnitrométhane et d'une mole de formol en présence de triéthylamine. Le rôle de la température est prépondérant et le rendement de la réaction est au moins de 75 %. Le phényl-2 nitro-2 éthanol est un solide blanc fondant à 80°.

Analyse : $C_8H_9O_3N$, calculé %, C 57,47; H 5,40; N 8,38; trouvé %, C 57,48; H 5,73; N 8,50.

Benzoate : Traité par le chlorure de benzoyle en quantité équimoléculaire, ce nitroalcool donne un benzoate, solide blanc fondant à 168°.

Analyse : $C_{15}H_{13}O_4N$, calculé %, C 66,42; H 4,79; N 5,16; trouvé %, C 66,60; H 4,83; N 5,21.

L'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney du nitroalcool nous donne, avec 90 % de rendement, l'amine correspondante, déjà décrite dans la littérature (7), mais obtenue avec de très médiocres rendements.

La préparation du phényl-2 nitro-2 éthanol étant ainsi mise au point, nous avons réalisé aisément des condensations de Mannich, par action à froid dans l'éther anhydre d'une mole de phényl-2 nitro-2 éthanol et d'une mole d'amine secondaire. Lorsque la base de Mannich est une huile, il est avantageux de l'isoler sous forme de son chlorhydrate par action dans le milieu réactionnel de l'acide chlorhydrique gazeux sec. Ont été ainsi obtenus :

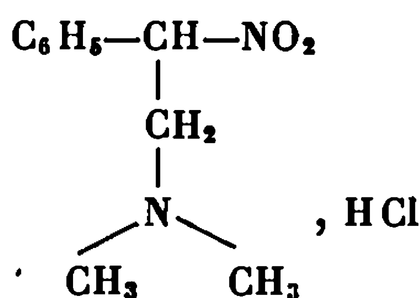
1° *Avec la diméthylamine :* le chlorhydrate de diméthylamino-1 nitro-2 phényl-2 éthane [formule (II)]. C'est un solide blanc hygroscopique, fondant avec décomposition vers 200°. Rdt 75 %.

Analyse : $C_{10}H_{14}O_2N_2$, HCl, calculé %, Cl 15,44; trouvé %, Cl 15,40.

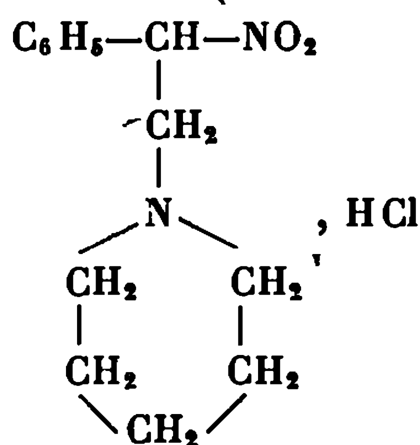
2° *Avec la pipéridine :* Le chlorhydrate de pipéridino-1 nitro-2 phényl-2 éthane. C'est un solide blanc stable, fondant à 205°. Rdt 70 % [formule (III)].

Analyse : $C_{13}H_{18}O_2N_2$, HCl, calculé %, Cl 13,17; trouvé %, Cl 13,22.

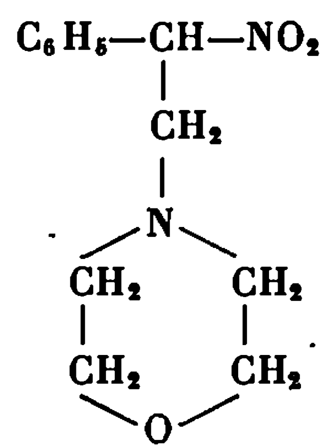
3° *Avec la morpholine :* La base libre est un solide blanc fondant à 95° : le morpholino-1 nitro-2 phényl-2 éthane. Rdt 70 % [formule (IV)].



(II)



(III)



(IV)

Analyse : $C_{11}H_{16}O_3N_2$, calculé %, C 61,00; H 6,89; N 11,88; trouvé %, C 61,06; H 6,99; N 11,75.

Ces nouveaux composés ayant encore un atome d'hydrogène mobile, pourront être condensés avec le formol et donner par réduction de nouveaux di-aminoalcools.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) CERF DE MAUNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1937, p. 1451-1468.
(2) HAL. G. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 12.
(3) SENKUS, *Chem. Abstr.*, 1946, p. 1889.
(4) FIESER et GATES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2249.
(5) J. COLONGES et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2610.
(6) J. KAMLET, U. S. P. n° 2.151.517, 1939.
(7) GABRIEL et COLMAN, *Chem. Ber.*, 47, 1914, p. 1867.

(Laboratoire de Chimie appliquée,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

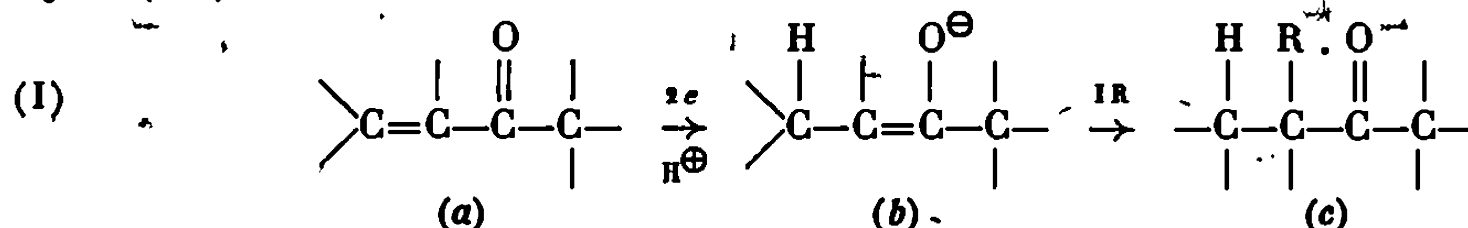
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction alcoylante de cétones éthyléniques aromatiques dans l'ammoniac liquide.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Duclos, Marcel Miocque** et **Jean-Albert Gautier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La réduction alcoylante de la benzalacétophénone et de ses dérivés constitue une voie d'accès à des diarylpropanones substituées en β du carbonyle par des chaînes variées : Ar_1—CH (R)—CH_2—CO—Ar_2 (R = chaîne carbonée saturée, éthylénique, acétylénique ou aminée).

La réduction alcoylante dans l'ammoniac liquide, développée depuis quelques années dans notre laboratoire [(1), (2)], a été étendue aux cétones éthyléniques aromatiques de type

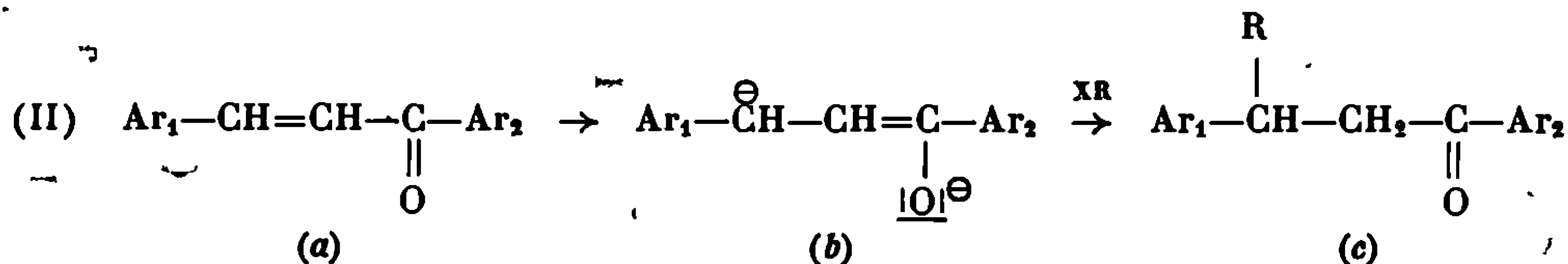


La réduction alcoylante des cétones éthyléniques est connue par plusieurs séries de travaux. Stork (3) a montré notamment que la réduction par le lithium dans l'ammoniac liquide, suivie par l'addition d'un iodure aliphatique, aboutissait à une cétone saturée alcoylée en α du carbonyle (1 *c*) :

(I)


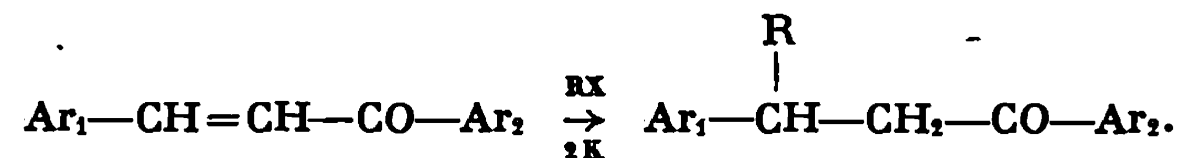
Une étude de la réduction par les métaux alcalins dans l'hexamétapol (HMPT), par H. Normant, B. Tchoubar et coll. (4) fait état également d'une réduction avec méthylation en α du carbonyle, expliquée par la formation d'un énolate (I *b*) à partir de la cétone (1 *a*).

Moins étudiée, la réduction avec alcoylation en β du carbonyle a été observée par Hamrick et Hauser (5) qui, traitant la benzalacétophénone (II *a*; $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$) par le potassium puis le chlorure de benzyle dans l'ammoniac liquide ont obtenu un dérivé monoalcoylé (II *c*; $R = CH_2—C_6H_5$), vraisemblablement par l'intermédiaire du dianion (II *b*) :

(II)


Nous rapportons dans la présente Note nos premiers résultats dans l'étude de cette réaction (II) dont nous cherchons à établir les possibilités préparatives et à définir les limites en ce qui concerne la nature de l'agent alcoylant et la structure de la cétone.

TABLEAU



$$Ar_1-CH=CH-CO-Ar_2 \xrightarrow[2K]{RX} Ar_1-\underset{}{\overset{R}{CH}}-CH_2-CO-Ar_2.$$

N°	Ar_1.	Ar_2.	R.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	F (°C).
1.......	C_6H_5	C_6H_5	$-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	45	163–165/0,2	52
2.......	»	»	$-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	57	195–197/0,2	–
3.......	»	»	$-CH_2-CH_2-N\langle\ \rangle$	47	205–208/0,2	54
4.......	»	»	$-CH_2-CH_2-N\langle\ \rangle O$	51	210–212/0,2	66
5.......	»	»	$-C_3H_7$	63	155/0,2	65 ([a])
6.......	»	»	$-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$	65	148/0,2	–
7.......	»	»	$-CH_2-CH=CH_2$	35 ([b])	135–138/0,2	–
8.......	»	»	$-(CH_2)_4-C\equiv CH$	28	170–172/0,2	84
9.......	$-C_6H_5$	$-\langle\bigcirc\rangle-OCH_3$	$-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	76 ([c])	194–197/0,1	–
10.......	»	»	$-CH_2-CH_2-N\langle\ \rangle$	74 ([c])	215–218/0,1	–
11.......	$CH_3O-\langle\bigcirc\rangle-$	$-\langle\bigcirc\rangle-OCH_3$	$-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	48 ([d])	215–218/0,1	–
12.......	»	»	$-CH_2-CH_2-N\langle\ \rangle$	42 ([d])	238–240/0,1	–

([a]) Bibliographie ([6]), F 64°.
([b]) Les meilleurs rendements ont été obtenus avec 2 Na au lieu de 2 K et en refroidissant à — 60° le milieu réactionnel.
([c]) Rendement obtenu avec 4 at-g de potassium par mole de cétone.
([d]) Rendement obtenu avec 6 at-g de potassium par mole de cétone.

Nos essais ont été effectués en ajoutant à une solution de potassium (ou parfois de sodium) dans l'ammoniac liquide la cétone (II *a*) (1 mole), puis, après 20 mn, l'agent alcoylant XR. Le tableau regroupe les principaux composés obtenus.

La fixation de R en β, déjà établie par Hamrick et Hauser ([5]) a été confirmée en comparant 5 avec le produit d'addition de C_3H_7MgBr sur la benzalacétophénone ([6]).

La benzalacétophénone réagit convenablement avec les dérivés halogénés saturés, éthyléniques, acétyléniques, ainsi qu'avec les amines β-chlorées. La substitution d'un noyau par un groupe méthoxy en para donne des résultats variables : rendements améliorés pour $Ar_2 = CH_3O-C_6H_4$, diminués pour $Ar_1 = Ar_2 = CH_3O-C_6H_4$, nuls pour $Ar_1 = CH_3O-C_6H_4$. Le remplacement d'un des noyaux par un reste méthyle ou *t*-butyle supprime la réaction.

L'extension actuellement poursuivie de ce travail à des cétones éthyléniques voisines doit nous aider à préciser le rapport entre la structure des composés de départ et la stabilité du dianon (II *b*) qui conditionne l'évolution de la réaction.

La réduction alcoylante de la benzalacétophénone et de certains de ses dérivés présente un intérêt préparatif pour accéder à des molécules comme (1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12) qui ne peuvent être obtenues par addition 1,4 d'un magnésien.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

([1]) J. A. Gautier, M. Miocque, C. Fauran, M. Duchon d'Engenières et A. Y. Le Cloarec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3162.

([2]) J. A. Gautier, M. Miocque, C. Fauran et A. Y. Le Cloarec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2916.

([3]) G. Stork, P. Rosen et N. L. Goldman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2965.

([4]) P. Angibeaud, M. Larchevêque, H. Normant et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 595.

([5]) P. J. Hamrick et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 493.

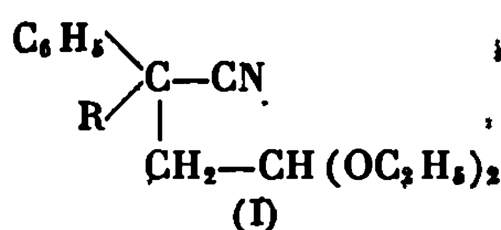
([6]) A. et C. Lespagnol, J.-C. et M. Cazin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1507.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrolyse acide des dérivés* N-*acétylés des acétals diéthyliques d'amino-4 butanal.* Note (*) de M. **Roger Robin**, présentée par M. Henri Normant.

Les acétals diéthyliques des cyano-3 phényl-3 R-3 propanal ($R = CH_3$, C_2H_5 et n-C_3H_7) réduits par $LiAlH_4$, conduisent aux acétals aminés correspondants. L'hydrolyse acide des dérivés N-acétylés de ces amino-4 acétals succiniques permet d'isoler, selon les conditions de l'hydrolyse, des hydroxy-2 pyrrolidines ou des pyrrolines.

Les nitriles-acétals (I) avec $R = CH_3$, C_2H_5 et n-C_3H_7 décrits par F. Salmon-Legagneur et G. Poulain [1] sont réduits, au sein de l'éther anhydre ou du dioxanne, par $LiAlH_4$ en amino-acétals correspondants (II) avec des rendements de 90 % environ. Seul, de ces acétals diéthyliques d'amino-4 butanal, dont les constantes sont groupées dans le tableau I, le terme éthylé présente un chlorhydrate relativement stable ($C_{17}H_{20}ClNO_2$, F 158° déc.) :


(I)

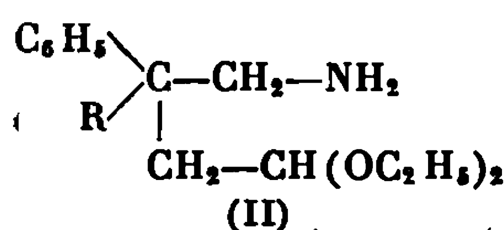

(II)

TABLEAU I.

Acétals diéthyliques d'amino-4 phényl-3 alkyl-3 butanal.

R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
CH_3	$C_{15}H_{25}NO_2$	110/0,4	1,5018
C_2H_5	$C_{16}H_{27}NO_2$	133/0,7	1,5027
n-C_3H_7	$C_{17}H_{29}NO_2$	136/0,6	1,5038

Traités par l'anhydride acétique pendant 1 h à 60°, les amino-acétals précédents (II) donnent les dérivés N-acétylés correspondants (III). Ces acétamido-acétals, obtenus par distillation du milieu réactionnel, sont des liquides incolores extrêmement visqueux (tableau II).

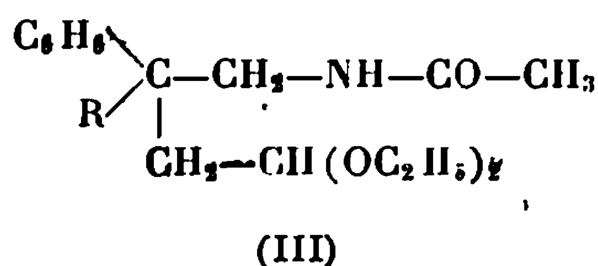
TABLEAU II.

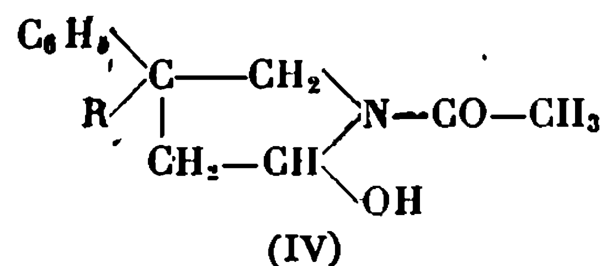
Acétals diéthyliques des acétamido-4 phényl-3 alkyl-3 butanal.

R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
CH_3	$C_{17}H_{27}NO_3$	182/1	1,5115
C_2H_5	$C_{18}H_{29}NO_3$	154/0,3	1,5160
n-C_3H_7	$C_{19}H_{31}NO_3$	174/0,6	1,5208

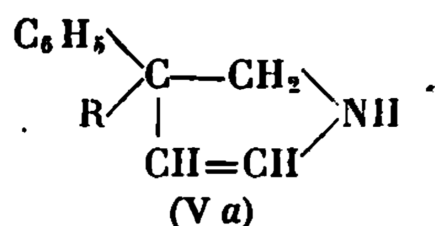
L'hydrolyse, en milieu hydroalcoolique, par une solution d'acide sulfurique très diluée, de ces acétamido-acétals (III), donne naissance,

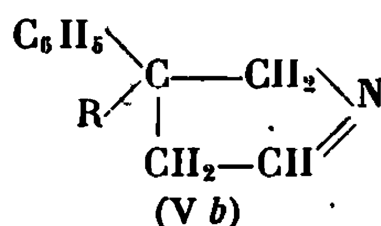
après 1 h 30 mn de chauffage à reflux, non aux composés présentant une fonction aldéhyde libre, mais aux isomères cycliques correspondants : les acétyl-1 hydroxy-2 phényl-4 alkyl-4 pyrrolidines (IV); l'étude spectrométrique infrarouge confirme cette structure ($\nu_{OH} = 3\,360\ cm^{-1}$; $\nu_{CO} = 1650\ cm^{-1}$).


(III)


(IV)

Hydrolysés, toujours en milieu hydroalcoolique, mais par une solution d'acide sulfurique 2N environ, les acétamido-acétals (III) conduisent alors aux pyrrolines (V *a* ou *b*). Les hydroxy-2 pyrrolidines (IV), dont les constantes figurent dans le tableau III, traitées dans les mêmes conditions donnent les mêmes composés (V *a* ou *b*). Un résultat analogue est enregistré à partir des amino-4 acétals (II) :


(V *a*)


(V *b*)

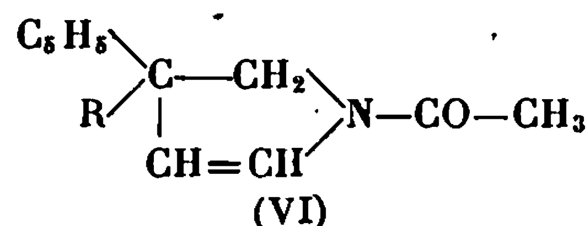

(VI)

TABLEAU III.

Acétyl-1 hydroxy-2 phényl-4 alkyl-4 pyrrolidines (IV).

R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
CH_3	$C_{13}H_{17}NO_2$	148/0,4	1,5420
C_2H_5	$C_{14}H_{19}NO_2$	155/0,4	1,5374
n-C_3H_7	$C_{15}H_{21}NO_2$	158/0,4	1,5306

Deux structures Δ_1 (V *b*) ou Δ_2 (V *a*) peuvent être envisagées pour ces pyrrolines. Nous avons alors entrepris l'étude spectrométrique R. M. N. (étude que nous poursuivons actuellement sur les homologues diphénylés) de ces composés qui ont une odeur très particulière et présentent à froid un aspect vitreux. Cette analyse spectrale nous permet d'observer, outre les signaux dus aux groupements phénylé et aminé :

— deux signaux méthyle (entre 1,4 et $1,6.10^{-6}$) et un massif complexe entre 2 et 4.10^{-6};

— une variation de l'intensité relative des signaux méthyle et amine en fonction du solvant et de « l'acidité » du milieu.

Il ressort donc de ces résultats que nous obtenons en fait un mélange des deux tautomères Δ_1 et Δ_2. L'équilibre entre ces deux isomères est fonction du « milieu », l'isomère Δ_2 apparaissant comme le composé principal en milieu acide. L'obtention des dérivés N-acétylés (VI) confirme ce fait.

Nous avons, dans le tableau IV, réuni les constantes des phényl-4 alkyl-4 pyrrolines (V) et des acétyl-1 phényl-4 alkyl-4 Δ_2-pyrrolines (VI). Ces dérivés présentent un caractère hygroscopique.

TABLEAU IV.

Phényl-4 alkyl-4 pyrrolines (V). *Acétyl-1 phényl-4 alkyl-4 Δ_2-pyrrolines* (VI).

R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
CH_3........	$C_{11}H_{13}N$	93/1	$C_{13}H_{15}NO$	152/1	1,5660
C_2H_5.......	$C_{12}H_{15}N$	86/0,2	$C_{14}H_{17}NO$	155/0,6	1,5616
n-C_3H_7.....	$C_{13}H_{17}N$	104/0,4	$C_{15}H_{10}NO$	169/0,8	1,5532

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) F. Salmon-Legagneur et G. Poulain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 743.

(*Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc,* 35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'utilisation d'une théorie de la polymérisation pour interpréter les interactions moléculaires de liquides polaires.* Note (*) de M. **Arsène Risbourg**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un essai d'interprétation des phénomènes d'interactions entre molécules polaires en solutions diluées dans un solvant non polaire est tenté. L'utilisation du modèle de polymérisation au sens chimique de Flory et de la loi d'action de masse permet d'établir une relation entre les différentes constantes d'équilibre.

Les modèles ordinairement utilisés pour interpréter des phénomènes d'interaction moléculaire dans les liquides polaires sont nombreux; ils reposent tous sur un modèle de base type Kempter et Mecke [1] complété ou modifié. Cependant il est au moins un cas [2] — celui de l'eau — où ce modèle de base se révèle déficient pour interpréter les résultats observés.

Nous proposons d'utiliser un modèle plus général employé avec succès pour interpréter les phénomènes de polymérisation au sens chimique. Bien que les forces d'interaction qui existent dans les liaisons intermoléculaires de molécules polaires (liaison O...H) ne sont pas de nature chimique mais physicochimique, les multimères produits lors de ces interactions peuvent être considérés comme des « polymères labiles ». Nous proposons d'utiliser la loi d'action de masse appliquée aux interactions entre molécules (liaison H) et les règles de la polymérisation, le solvant étant considéré comme un milieu « inerte ».

Utilisation de la théorie de Stockmayer. — La molécule polaire admise comme un monomère en solution suffisamment diluée dans un solvant supposé inerte est considérée comme « multimérisante » en solution plus concentrée (comme un monomère polyfonctionnel au sens chimique). On suppose aussi que toutes les liaisons sont indépendantes, c'est-à-dire que l'activité d'une fonctionnalité n'est pas modifiée par l'état présent ou futur des autres fonctionnalités, et que les liaisons formées n'engendrent que des « multimères en chaînes », toute cyclisation étant exclue.

Sur le modèle de Stockmayer [3] nous postulons que cette multimérisation est due à une formation au hasard de liaisons hydrogène pour lesquelles la loi d'action de masse s'applique, ainsi que la théorie classique de polymérisation. Nous admettons ainsi que le point de saturation critique de telles solutions multimérisantes est analogue au « point de gel » de la polymérisation polyfonctionnelle.

En particulier, la fonction de distribution de la fraction des molécules polymérisées de dimension n est donnée par [(3), (4)] :

$$\alpha_n = f \frac{\alpha^{n-1}(1-\alpha)^{fn-2n+2}(fn-n)!}{(n-1)!(fn-2n+2)!}, \tag{1}$$

où f désigne la fonctionnalité du monomère considéré; α la fraction de toutes les liaisons H engagées est une fonction croissante de la concentration molaire x du corps polaire considéré dans son solvant.

Cette distribution atteint un point critique pour

$$\alpha = \alpha_c = \frac{1}{f-1} \tag{2}$$

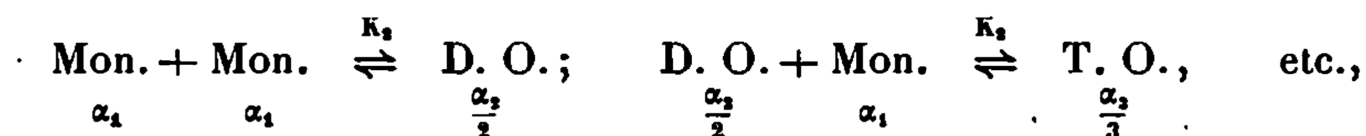
qui correspond au point de gel du modèle de Flory (4) dans la représentation de Stockmayer.

Nous avons voulu utiliser ce modèle en précisant la détermination des constantes d'équilibre qui interviennent dans la loi d'action de masse pour la multimérisation en chaînes ouvertes d'un corps polaire bifonctionnel ($f = 2$; exemple : R—OH).

Pour $f = 2$:

$$\alpha_n = n\,\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2. \tag{3}$$

La loi d'action de masse nous permet d'écrire :



$$\underset{\alpha_1}{\text{Mon.}} + \underset{\alpha_1}{\text{Mon.}} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \underset{\frac{\alpha_2}{2}}{\text{D. O.}}; \qquad \underset{\frac{\alpha_2}{2}}{\text{D. O.}} + \underset{\alpha_1}{\text{Mon.}} \overset{K_3}{\rightleftharpoons} \underset{\frac{\alpha_3}{3}}{\text{T. O.}}, \qquad \text{etc.},$$

ainsi que les relations

$$K_2 \simeq \frac{\alpha_2}{2\alpha_1^2 x} \qquad \text{et} \qquad \alpha_2 = 2\alpha_1^2 x K_2; \tag{4}$$

$$K_n \simeq \frac{n-1}{n}\frac{\alpha_n}{\alpha_1 x \alpha_{n-1}}, \qquad \alpha_n = \frac{n}{n-1}\alpha_1 x \alpha_{n-1} K_n; \tag{5}$$

d'où

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} \simeq \frac{n}{n+1}\frac{n}{n-1}\frac{\alpha_{n+1}}{\alpha_n}\frac{\alpha_{n-1}}{\alpha_n}. \tag{6}$$

Pour une solution de fraction molaire x d'un corps polaire bifonctionnel dans un solvant non polaire nous avons

$$2 N_{12} x \text{ fonctionnalités utilisables}$$

et

$$\alpha_2 N_{12} x + \frac{4}{3}\alpha_3 N_{12} x + \ldots + 2\,\frac{n-1}{n}\alpha_n N_{12} x \text{ fonctionnalités utilisées.}$$

Soit

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de fonctionnalités utilisées}}{\text{Nombre de fonctionnalités utilisables}} = \sum_{i=2}^{n} \alpha_i \frac{i-1}{i},$$

d'où

(7) $$\alpha = 1 - \sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i}{i} = 1 - \sqrt{\alpha_1},$$

avec

$$\alpha < 1 \quad \text{et} \quad \alpha_1 < 1.$$

D'autre part, de (3) nous pouvons écrire

(8) $$\frac{\alpha_{n+1}}{\alpha_n} = \frac{n+1}{n}\,\alpha = \frac{n+1}{n}\left(1 - \sqrt{\alpha_1}\right)$$

et enfin en combinant avec (6) et (7) :

(9) $$\frac{K_{n+1}}{K_n} = 1.$$

Cette relation traduit une multimérisation régie par une constante unique, déjà utilisée [(1), (5)]. Ce modèle de polymérisation chimique semble pouvoir être utilisé pour la multimérisation de solutions de corps polaires bifonctionnels avec les hypothèses suivantes :

— Ne considérer que des associations en chaînes ouvertes;

— Avoir des chaînes ouvertes obtenues à partir d'éléments d'ordre n associés à un monomère; exemple : $n = 4$, $n + 1 = 5$. Les associations du type $n' = 2$, $n'' = 3$ telles que $n' + n'' = 5$ sont exclues;

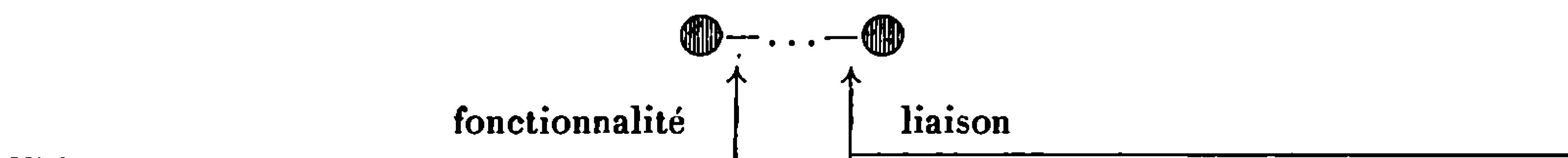
— Prendre des solutions très diluées afin que l'on puisse négliger le terme correctif de la relation (4) :

$$K_2 = \frac{\alpha_2}{2\alpha_1^2 x}\left(1 - x\frac{\alpha_2}{2} - \ldots - \frac{n-1}{n}\,x\,\alpha_n\right)$$

qui tient compte de la diminution de la concentration de la solution en monomères.

L'utilisation de ce modèle nous donne pour :

$f = 1$: la relation (1) n'a de sens que pour $n = 2$ selon le schéma suivant :



$f = 3$:

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} = \frac{2n+1}{2n-1}\,\frac{n+2}{n+3} > 1;$$

$f = 4$:

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} = \frac{3n+1}{3n-1}\,\frac{3n+2}{3n-2}\,\frac{2n+1}{2n+3}\,\frac{n+1}{n+2} > 1.$$

Dans les deux derniers cas le rapport $(K_n + 1)/K_n \to 1$ lorsque $n \to \infty$ avec les mêmes hypothèses que pour $f = 2$.

Pour les problèmes qui nous intéressent les fonctionnalités 1 et 3 n'ont pas de sens; par contre, les cas $f = 2$, $f = 4$ sont intéressants.

En effet : R—OH représente le type même de molécules polaires bifonctionnelles (une fonctionnalité O et une fonctionnalité H).

H—O—H représente le type même de la molécule polaire quadrifonctionnelle selon le modèle de Bernal (deux fonctionnalités O et deux fonctionnalités H).

Dans les deux cas, ces fonctionnalités — d'activités différentes — interviennent pour les liaisons H.

Pour les associations intermoléculaires existantes au sein de l'eau, les modèles proposés et utilisés jusqu'à présent ne peuvent suffire, la constante d'association n'étant pas unique.

Ce modèle de polymérisation chimique appliqué à des liaisons « quasi-chimiques » est susceptible de fournir un élément supplémentaire.

Cependant il ne faut pas oublier qu'il reste insuffisant, car :

— les activités O et H ne sont pas identiques;

— ces activités varient selon le degré d'occupation des autres fonctionnalités;

— ce modèle ne s'applique qu'à des chaînes ouvertes — ou polymérisation en chaîne —, s'il est parfois convenable pour des éléments bifonctionnels il l'est beaucoup moins pour des éléments polyfonctionnels ($f > 2$) où les possibilités de liaisons intermédiaires sont très nombreuses sauf dans certains cas où l'encombrement stérique peut gêner de telles liaisons.

Un modèle plus élaboré conduisant à des structures associés en grappes conduit à des problèmes d'analyse combinatoire complexes où les approximations sont rendues obligatoires.

(*) Séance du 4 novembre 1968.

(1) H. Kempter et R. Mecke, *Z. Phys. Chem.*, 46, B, 1940, p. 229.

(2) A. Risbourg et R. Liebaert, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 237.

(3) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 45.

(4) P. J. Flory, *Principales of polymers chemisiry*, Ithaca Cornell University Press, 1953.

(5) K. L. Wolf et H. Harms, *Z. Phys. Chem.*, 44, B, 1939, p. 359.

(*Laboratoire de Spectrométrie des Liquides,*
Faculté des Sciences de Lille,
Bâtiment P 3, B. P. n° 36, 59-*Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure du coefficient d'interdiffusion* CO/CO_2 *à travers une paroi de graphite poreux.* Note (*) de MM. **Serge Marmonier** et **René Ranc**, transmise par M. Francis Perrin.

La méthode de mesure décrite ci-dessous est spécifique au couple CO/CO_2. Il a été vérifié, dans un premier temps, qu'elle donne des valeurs en bon accord avec la méthode classique. Dans un second temps, l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du taux d'usure a été étudiée sur des échantillons de graphite nucléaire purifiés et oxydés par l'air à 580°C. Le coefficient de diffusion varie plus vite que la porosité accessible, ce qui implique une diminution sensible du facteur de tortuosité.

La méthode classique de mesure du coefficient d'interdiffusion pour un mélange binaire consiste à déterminer les flux des deux composants s'écoulant à travers la paroi poreuse. De part et d'autre de celle-ci les concentrations sont maintenues constantes à des valeurs différentes. Les pressions dans chaque compartiment peuvent être, soit identiques, ce qui est délicat à réaliser rigoureusement ([1]), soit légèrement différentes, ce qui implique que l'on tienne compte du passage par perméabilité ([2]).

Le principe de la méthode exposée ici nous a été inspiré par des travaux de Hugo ([3]) qui étudiait le coefficient de self-diffusion de l'hydrogène au moyen du couple ortho-hydrogène/para-hydrogène.

Un manchon cylindrique de graphite, rempli d'un catalyseur (hopcalite) susceptible de réaliser l'oxydation $CO \rightarrow CO_2$, est balayé extérieurement par un courant gazeux de CO_2 enrichi en CO.

Le monoxyde de carbone qui diffuse à travers la paroi de graphite va se transformer, au contact du catalyseur, en dioxyde de carbone qui rétrodiffuse à son tour.

Cette réaction s'effectuant sans changement de volume n'entraîne aucun gradient de pression, et partant, aucun courant de convection parasite. De plus, il a été vérifié qu'elle est totale et très rapide, et ceci dès la température ordinaire.

La variation de teneur en CO entre l'entrée et la sortie de la cellule permet de calculer le débit du courant de diffusion, et de là, le coefficient d'interdiffusion CO/CO_2 (D en $cm^2.s^{-1}$) à travers le graphite.

Avec les notations de la figure 1, lorsque le régime stationnaire est atteint, un bilan massique sur la quantité de CO entre les plans de côtes z et $z + dz$ permet d'écrire :

$$VX = V\left(X + \frac{dX}{dz}dz\right) + \frac{2\pi\, dz}{\operatorname{Log}\frac{d_1}{d_2}} D(X - 0)$$

ou

$$V\frac{dX}{dz} + \frac{2\pi}{\operatorname{Log}\frac{d_1}{d_2}} DX = 0.$$

Avec les deux conditions aux limites :

$$z = 0, \quad X = X_e; \qquad z = L, \quad X = X_s,$$

on tire

$$D = V \frac{\text{Log} \frac{d_1}{d_2}}{2\pi L} \text{Log} \frac{X_e}{X_s}.$$

La partie centrale de l'appareillage est la cellule de diffusion (*fig.* 1) qui contient l'échantillon de graphite. A la sortie de la cellule, le mélange

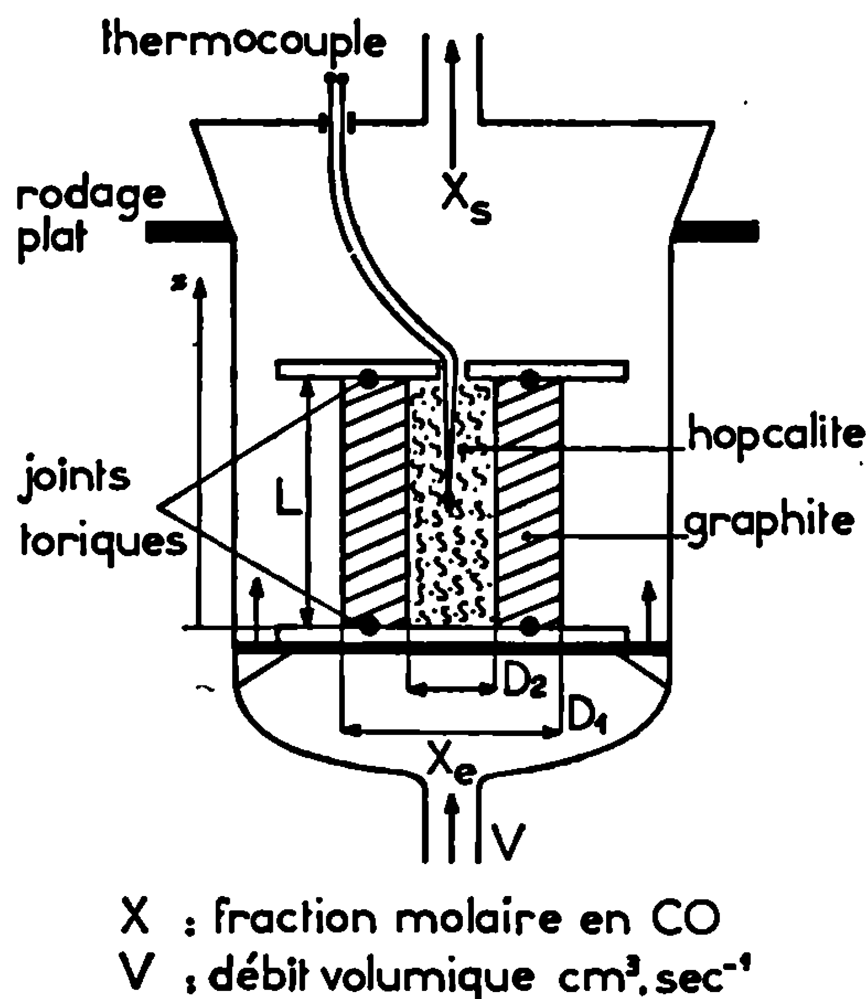


Fig. 1. — Schéma de la cellule de diffusion.

gazeux est envoyé sur un analyseur à absorption infrarouge, qui permet de suivre la teneur en monoxyde de carbone.

Dans un premier temps les mesures ont été effectuées, à température et pression ordinaires, sur des échantillons de graphite nucléaire de deux types différents. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Densité apparente.	Porosité (%) totale	Porosité (%) atteinte au mercure.	
Graphite A (1 fois imprégné).......	1,68	25,9	22,8	(1)
» B.......................	1,60	28,8	22,5	(2)

(1) Deux pics de porosité correspondent aux rayons de 15 et 2 μ.
(2) Un seul pic de porosité correspond au rayon de 12 μ.

Une série de mesures, sur des échantillons de caractéristiques géométriques différentes, mais tous pris parallèlement à l'axe de filage (l'écoulement par diffusion se faisant perpendiculairement à cet axe) nous a

conduits à adopter comme valeur moyenne du coefficient d'interdiffusion CO/CO_2 à 20°C et 760 mm de mercure :

Graphite A :

$$D = 0,95\,(\pm 0,05).10^{-3}\ cm^2.s^{-1};$$

Graphite B :

$$D = 2,1\,(\pm 0,1).10^{-3}\ cm^2.s^{-1}.$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par la méthode classique utilisant le couple CO_2/CH_4.

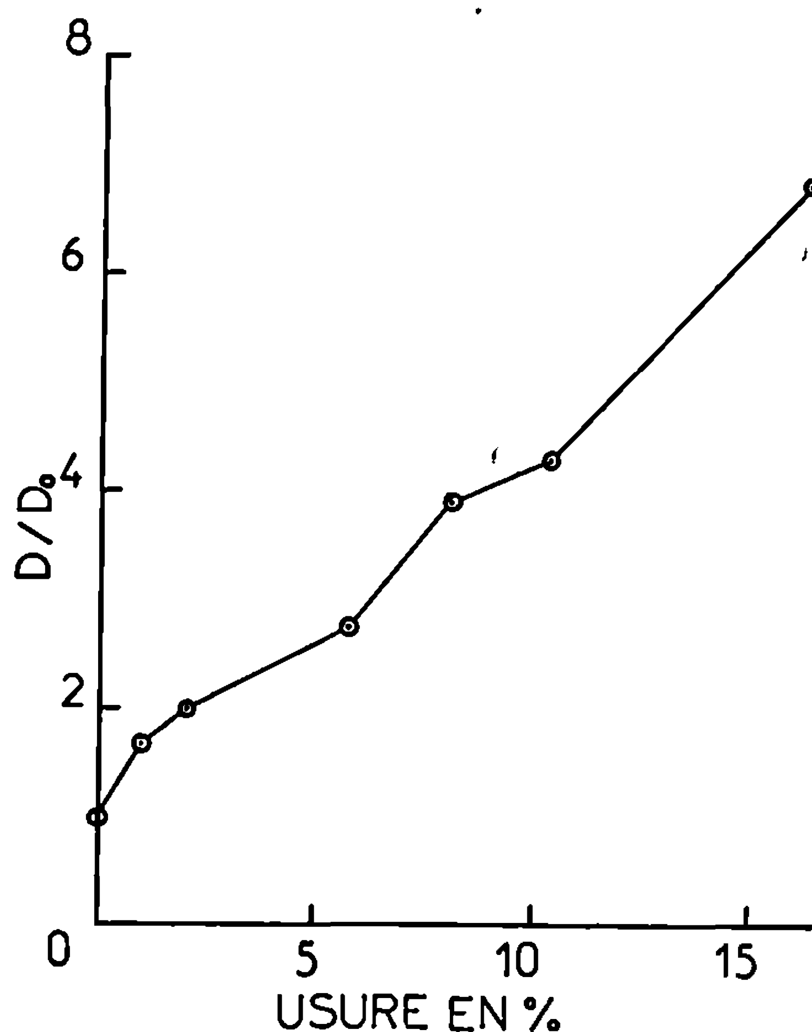


Fig. 2.

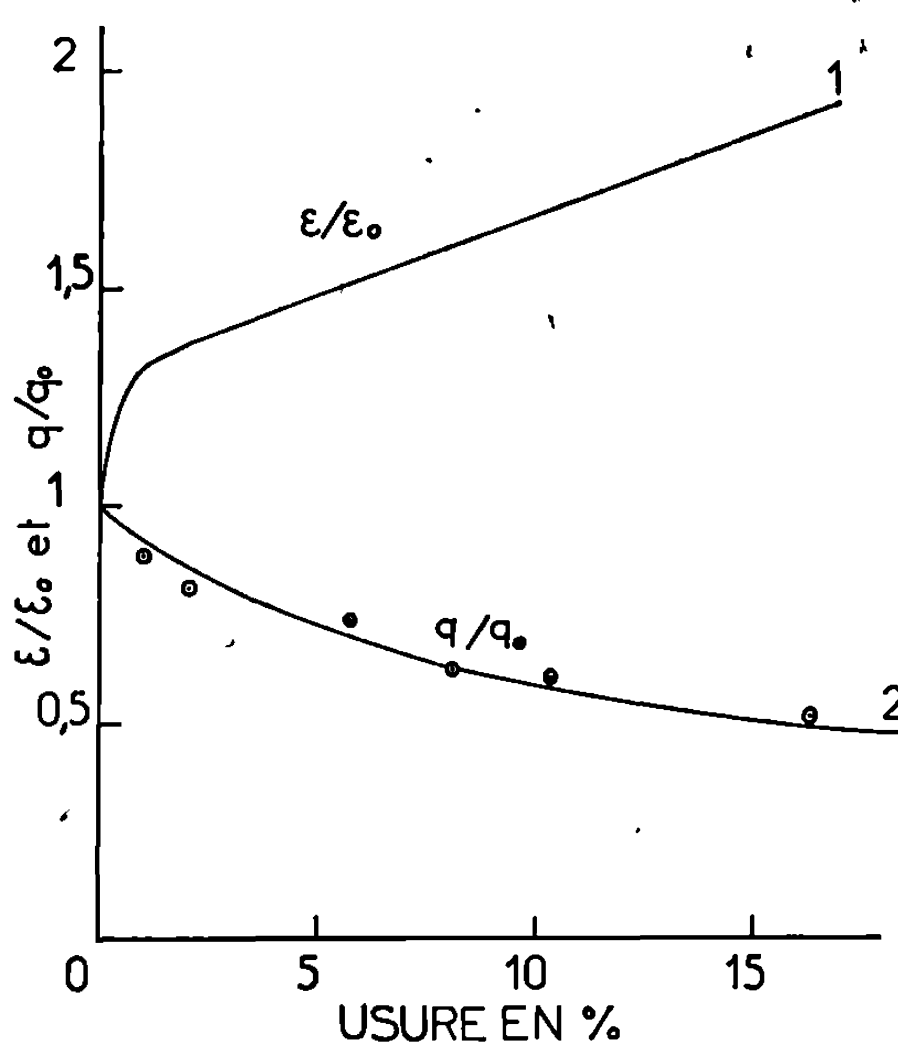


Fig. 3.

Fig. 2. — Variation relative du coefficient de diffusion en fonction du taux d'usure.

Fig. 3. — Variations relatives de la porosité accessible (1) et du facteur de tortuosité (2).

Dans un second temps, l'étude a porté sur l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du taux d'usure pour des échantillons de graphite du type A préalblement purifiés (*fig.* 2). La corrosion a été réalisée par circulation d'air autour d'échantillons portés à 580°C.

Suivant la théorie de Kozeny-Carman ([4]), le coefficient de diffusion est proportionnel à ε/q^2 (ε, porosité accessible; q, facteur de tortuosité).

A partir de courbes donnant la porosité accessible à l'hélium en fonction de l'usure il a été possible de déterminer les variations relatives du facteur de tortuosité (*fig.* 3).

La comparaison des figures 2 et 3 met en évidence le fait que le coefficient de diffusion varie plus vite que la porosité accessible, ce qui se traduit par une diminution sensible du facteur de tortuosité lors de l'oxydation.

Il faut noter que la valeur du coefficient de tortuosité (5,5) est du même ordre de grandeur que celle obtenue par perméabilité (∼4,0) ([5]) ou par mesure de conductibilité électrique après imprégnation à l'argent (4,4) ([6]).

(*) Séance du 7 octobre 1968.

([1]) G. F. Hewitt et J. R. Morgan, *The Diffusion of oxygen in nitrogen in the pores of graphite*, A. E. R. E.-R 3814, 1961.

([2]) R. B. Evans, J. Truitt et G. M. Watson, *Superposition of forced and diffusive flow in a large pore graphite*, O. R. N. L.-3067, 1961.

([3]) H. D. Beyer et P. Hugo, *Measurements of effective diffusion coefficients in porous graphites at different burn off* (Dragon Symposium, March 1966).

([4]) P. C. Carman, *The Flow of Gases in Porous Media*, Butterworths Scientific Publications, London, 1956.

([5]) J. Rappeneau, J. C. Trurt et A. Grehier, *Perméabilité aux gaz du graphite nucléaire*, Rapport DPC/PCA/59-214, 1959.

([6]) F. N. Lang et P. Magnier, *Porous Carbon Solids*, Ed. Bend Press Academic, London, 1967, p. 251.

Section de Cinétique Chimique Appliquée,
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 269, 38-*Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la nature et la composition à l'état solide des complexes cuivriques du pyridyl-2-formaldéhyde.* Note (*) de MM. Christian Petitfaux, Jacques Dumonceau et Jacques Faucherre, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des complexes cuivriques du pyridyl-2-formaldéhyde peu solubles en solution aqueuse confirme que la chélation favorise l'hydratation de la fonction aldéhydique et montre qualitativement que la présence des ions cuivriques entraîne, même en milieu acide, des transformations de la molécule complexante, car certains des solides obtenus sont des complexes de l'acide picolique ou du pyridyl-2-méthanol.

La nature et la composition des composés solides obtenus dans des solutions cuivriques du pyridyl-2-formaldéhyde dépendent à la fois de la nature de l'anion du sel cuivrique introduit en solution, du pH de la solution préparée et du temps de cristallisation. Ces trois facteurs influencent non seulement la composition du précipité mais aussi la nature même de la molécule complexante. En effet, l'étude par spectrophotométrie ultraviolette des solutions obtenus en détruisant nos différents solides en milieu fortement acide, montre que certains sont des complexes cuivriques de l'acide picolique ou du pyridyl-2-méthanol précédemment étudiés [(3), (4)].

Les solides obtenus à partir du chlorure, bromure, sulfate ou nitrate cuivrique à différents pH compris entre 3 et 12 ont été étudiés par analyse thermogravimétrique, électrophorèse sur papier et conductivité dans le méthanol, pour déterminer le rapport Cu^{2+}/complexant, le nombre de molécules d'eau, le signe et la charge de l'ion complexe, alors que la comparaison des spectres infrarouges avec ceux des complexes cuivriques de l'acide ou de l'alcool a permis de confirmer la transformation entrevue lors des mesures spectrophotométriques :

— De pH 3 à 3,5 les solutions de chlorure et bromure laissent déposer, après quelques minutes, des cristaux respectivement verts et bruns de formule $[Cu-(P-CH(OH)O)]^+X^-, 2H_2O$ en symbolisant le pyridyl-2-formaldéhyde hydraté par $P-CH(OH)_2$. Cette hydratation de la molécule complexante, prévisible à partir de l'étude polarographique de Laviron (2) sur les solutions aqueuses du pyridyl-2-formaldéhyde, s'accorde avec les récents résultats de Pocker et Meany (5) qui montrent l'influence de la complexion sur l'équilibre d'hydratation de la fonction aldéhyde. Nous avons étudié accessoirement ce complexe en milieu alcoolique. Le solide obtenu de formule $[Cu-(P-CH(OC_2H_5)O)]^+X^-$ est bien un complexe

de l'hémiacétal du pyridyl-2-formaldéhyde conformément à la solvolyse du complexant seul.

Dans cette même zone de pH, les solutions de sulfate et nitrate déposent, au bout de 48 h, le complexe bleu de l'acide picolique $[Cu-(P-CO_2)_2]^0$, $2H_2O$.

— De pH 4 à 5, nous obtenons après 24 h, quel que soit l'anion, le complexe précédent $[Cu-(P-CO_2)_2]^0$, $2H_2O$. Cette apparition d'acide picolique ne semble pas due à une éventuelle oxydation de la fonction aldéhyde par l'oxygène de l'air car des solutions préparées sous azote précipitent le même composé solide.

— De pH 6 à 11, le solide rose qui précipite immédiatement a pour formule $[Cu-(P-CH(OH)O)_2]^0$, il correspond au solide précédemment décrit par Kirson et Israeli [1].

— Pour les pH supérieurs à 11, le complexe précédent prend progressivement la teinte rouge caractéristique de l'oxyde cuivreux. Indépendamment de cette rapide réaction d'oxydoréduction entre le pyridyl-2-formaldéhyde et les ions cuivriques, il apparaît au bout de 72 h des cristaux violet noir du complexe cuivrique du pyridyl-2-méthanol : $[Cu(P-CH_2O)_2]^0$, $4H_2O$ nettement moins soluble à ces valeurs de pH que celui de l'acide picolique.

L'alcool apparu en milieu alcalin provient très certainement d'une réaction de Cannizzaro qui serait d'ailleurs favorisée par la formation du complexe cuivrique du pyridyl-2-formaldéhyde. Par contre, la formation d'acide picolique entre pH 4 et 5 paraît plus difficile à interpréter. La présence du complexe solide de l'acide picolique, même en opérant sous azote, nous a amenés à envisager la formation d'alcool dans cette zone de pH où, contrairement au milieu alcalin, le complexe cuivrique de l'acide est beaucoup plus insoluble que celui de l'alcool :

Les filtrats des solutions de pH voisin de 3,5, où avait précipité au bout de 48 h le complexe $[Cu(P-CO_2)_2]^0$, $4H_2O$, donnent immédiatement le complexe rose du pyridyl-2-formaldéhyde en élevant le pH vers 6. Le nouveau filtrat, alors obtenu, ramené à pH o par addition d'acide perchlorique présente un maximum d'absorption ultraviolette pour $\lambda = 2\,612$ Å caractéristique du pyridyl-2-méthanol. Cependant, la nécessité d'élever le pH pour précipiter le complexe aldéhydique afin d'éliminer l'aldéhyde, nettement majoritaire vers pH 3,5 qui masquerait le pic ultraviolet de l'alcool, peut laisser un certain doute sur la formation d'alcool en milieu acide.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons utilisé un autre mode opératoire qui consiste à éliminer les ions cuivriques en solution par barbotage de H_2S au pH de précipitation du complexe de l'acide, puis à extraire par l'éther les produits organiques, ce qui permet d'identifier nettement par chromatographie en phase gazeuse le pyridyl-2-méthanol.

Ce composé se forme donc en milieu acide en même temps que l'acide picolique.

Nous nous proposons de rendre cette étude plus quantitative et de déterminer le rôle des ions cuivriques dans cette réaction.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) B. Kirson et J. Israeli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1962, p. 1572.
(2) E. Laviron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1961, p. 2325.
(3) C. Petitfaux, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 465.
(4) C. Petitfaux et B. Charlier, *Annales A.R.E.R.S.*, 5, 1967, p. 11.
(5) Y. Pocker et J. Meany, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 655.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences de Reims,
Moulin de la Housse, 51-Reims, Marne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle méthode volumétrique pour la détermination expérimentale des isothermes d'adsorption.* Note (*) de M. **Bernard Lespinasse**, présentée par M. Maurice Letort.

On a proposé une variante de la méthode B. E. T. permettant le calcul des isothermes d'adsorption par intégration d'une équation différentielle du premier ordre. On donne deux formes homologues de cette équation qui permettent de mieux utiliser l'information expérimentale disponible. L'une d'entre elles évite la mesure du volume de l'échantillon.

Nous avons proposé récemment [1] une nouvelle méthode pour la détermination expérimentale des isothermes d'adsorption. Rappelons que l'appareillage utilisé dans cette méthode ne diffère d'un B. E. T. classique que par l'adjonction d'un piston permettant de faire varier légèrement le volume V_0 de l'enceinte contenant l'échantillon adsorbant. Après chaque introduction de gaz, en maintenant l'équilibre d'adsorption et l'équilibre thermique, on détermine, par des déplacements de ce piston autour de sa position origine, une portion de l'isotherme de compressibilité. On a montré que la connaissance des variations de la pente :

$$K(p) = n_t \mathrm{RT} \left[\frac{d}{d\mathrm{V}} \left(\frac{1}{p} \right) \right]_{\mathrm{V}=\mathrm{V}_0}$$

de cette isotherme en fonction du nombre total n_t des moles du gaz adsorbable présent dans l'enceinte, donc de la pression d'équilibre p lorsque $V = V_0$, permet de calculer l'isotherme d'adsorption $n_a(p)$ par intégration d'une équation différentielle du premier ordre. Sous l'hypothèse que le gaz adsorbable est parfait et que l'on peut négliger le volume occupé par les molécules adsorbées, cette équation s'écrit

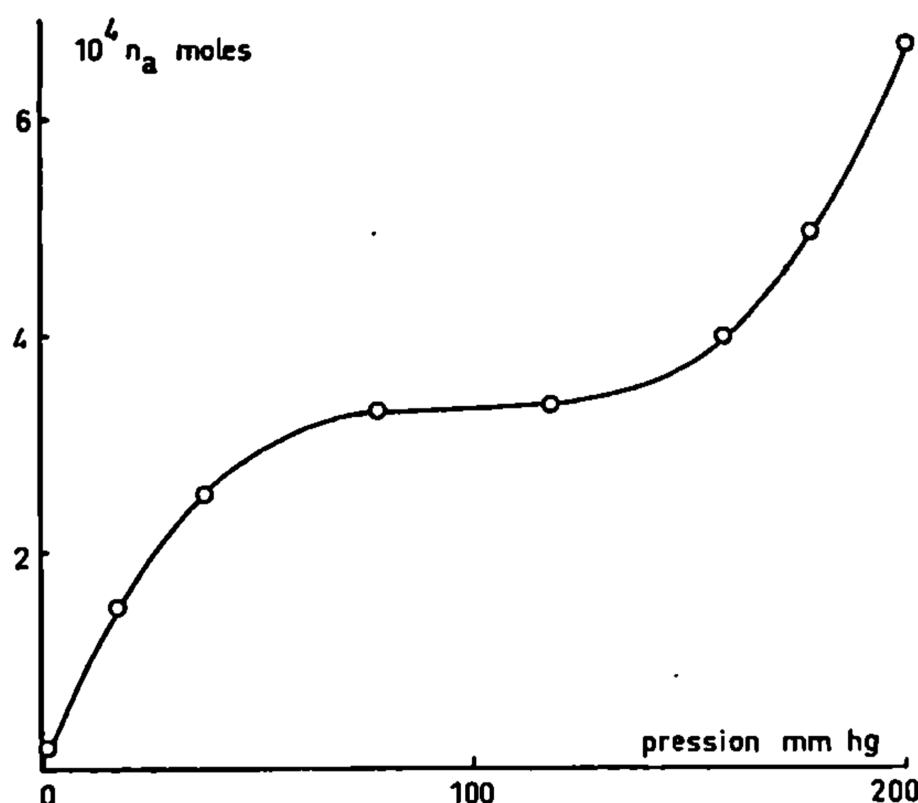
$$K(p) = \frac{1 + \dfrac{\mathrm{RT}}{\mathrm{V}_0 - \mathrm{V}_{\mathrm{E}_1}} \dfrac{n_a}{p}}{1 + \dfrac{\mathrm{RT}}{\mathrm{V}_0 - \mathrm{V}_{\mathrm{E}_1}} \dfrac{dn_a}{dp}} \tag{1}$$

avec les notations suivantes : T, température des expériences; R, constante des gaz parfaits pour une mole; V_{E_1}, volume de l'échantillon adsorbant [2].

Il semble que cette méthode puisse permettre de déterminer des isothermes d'adsorption dans le cas où la technique B. E. T. classique manque de sensibilité : en effet, les mesures expérimentales de Donnet, Couderc et Papirer [3] effectuées dans le cas de l'hélium, à la température ambiante où ce gaz est très faiblement adsorbable, montrent clairement que les variations de la pente $K(p)$ sont aisément mesurables alors même que les quantités adsorbées n_a sont indécelables par la méthode B. E. T. Cette sensibilité du paramètre $K(p)$ est d'ailleurs logique puisque l'équation (1)

montre que c'est une grandeur « dérivée » faisant intervenir la pente dn_a/dp de l'isotherme.

L'équation (1) ne permet pas, toutefois, d'utiliser au mieux la totalité de l'information expérimentale disponible : en effet, la fonction $n_t = n_t(p)$, définie point par point au cours des introductions successives de gaz adsorbable, n'apparaît pas explicitement mais seulement d'une manière détournée dans la pente $K(p)$: nous nous proposons donc de donner deux nouvelles équations homologues de (1) qui permettent d'éliminer cet inconvénient.



En se référant aux numéros des équations de la communication initiale [1] distingués dans la suite du texte au moyen d'un astérisque, on obtient en effet :

a. en portant (3)* dans (1)*,

$$K(p) = \frac{\dfrac{RT}{V_0 - V_{E_1}} \dfrac{n_t}{p}}{1 + \dfrac{RT}{V_0 - V_{E_1}} \dfrac{dn_a}{dp}}; \tag{2}$$

b. en éliminant $RT/(V_0 - V_{E_1})$ entre (2) et (2)* écrit pour $V = V_0$,

$$K(p) = \frac{\dfrac{n_t}{p}}{\dfrac{dn_a}{dp} - \dfrac{n_a}{p} + \dfrac{n_t}{p}}. \tag{3}$$

Les équations (2) et (3) utilisent explicitement l'information $n_t(p)$ disponible. Les courbes intégrales de l'équation (2) se déduisent les unes des autres par des translations faites parallèlement à l'axe des ordonnées puisque la fonction $n_a(p)$ n'y figure pas : en particulier, l'intégration à partir d'une condition initiale arbitraire donne la forme exacte de l'isotherme. L'intégration de l'équation (3) nécessite la connaissance d'un point

quelconque de l'isotherme : par contre, le volume V_{E_1} de l'échantillon, grandeur souvent difficile à déterminer expérimentalement, n'a pas besoin d'être connu.

La figure compare, à titre indicatif, l'isotherme arbitraire (en trait plein) :

$$n_a = 10^{-5}p - 10^{-7}p^2 + 10^{-9}\frac{p^3}{3}, \quad (4)$$

où n_a et p sont respectivement exprimés en moles et en millimètres de mercure aux points (confondus à l'échelle de la figure) calculés par les équations (1), (2) et (3). Pour effectuer le calcul, on a déduit de (4) des tables de valeurs définissant les fonctions $n_t(p)$ et $K(p)$ sous l'hypothèse

$$V_0 - V_E = 10\ \text{cm}^3; \qquad T = 300^\circ\text{K}.$$

L'intégration des équations différentielles (1), (2) et (3) — il s'agit, en fait, d'équations plus générales tenant compte du volume occupé par les molécules adsorbées et valables dans le cas des gaz régis par l'équation de Van der Waals qu'il est aisé d'établir à partir de résultats antérieurs [2] — a été effectuée par la méthode de Runge-Kutta en quatrième approximation au moyen de programmes écrits en Fortran 1130; l'interpolation dans les tables définissant $n_t(p)$ et $K(p)$ dont les valeurs sont supposées connues tous les 20 mm de mercure est obtenue par des polynômes glissants de degré 3 passant par quatre points consécutifs. L'intégration a été conduite dans le sens des pressions décroissantes depuis la valeur de $p = 200$ mm de mercure où la quantité adsorbée vaut $(2/3) \cdot 10^{-3}$ mole avec un pas d'intégration de 2 mm. L'accord, très satisfaisant, montre que la méthode proposée peut se contenter d'une définition assez lâche des fonctions expérimentales sans introduire d'erreur appréciable.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) B. LESPINASSE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 359.

(2) B. LESPINASSE, *J. Chim. Phys.* (soumis pour publication).

(3) J. B. DONNET, P. COUDERC et E. PAPIRER, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1656.

(Laboratoire de Génie chimique,
Institut national des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.)

PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Variations de la constante diélectrique réelle des couches minces en fonction de leur épaisseur.* Note (*) de M. GUY PERNY et Mme LISETTE LAVIELLE, présentée par M. Jean Lecomte.

Des variations de la constante diélectrique réelle ε_r de couches minces en fonction de leur épaisseur e ont été mises en évidence. Les courbes $\varepsilon_r = f(e)$ obtenues sont comparables à celles qui sont relatives aux anomalies de première espèce des constantes optiques.

INTRODUCTION. — Dans l'étude des variations de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption χ des couches minces d'iodures métalliques, en fonction de leur épaisseur, l'un de nous avait montré que ces grandeurs sont soumises à des variations que l'on a coutume d'appeler « anomalies de première espèce » [(1), (2)]; leur interprétation est délicate et reste à élucider. Des variations du même type que les précédentes ont également été observées par Pruniaux (3), pour la résistivité électrique de couches minces d'oxyde d'aluminium.

Il semble donc que les propriétés optiques ou électriques des solides en couches minces donnent lieu à l'apparition de phénomènes analogues. Dès lors, une étude particulière des variations de la constante diélectrique relative réelle ε_r en fonction de l'épaisseur semblait intéressante. Nous avons entrepris cette recherche afin de compléter les résultats obtenus à propos des couches minces d'iodure d'argent (2); les épaisseurs étudiées sont comprises entre 500 et 2 500 Å.

MODE OPÉRATOIRE. — La constante diélectrique relative réelle ε_r de AgI en couches minces est déduite de la mesure de la capacité C d'un condensateur plan dont le remplissage est constitué par la couche d'iodure d'argent.

On utilise la relation $C = \varepsilon_r \varepsilon_0 (S/e)$, où ε_0 représente la constante diélectrique du vide, S la surface des électrodes et e l'épaisseur du dépôt. L'électrode inférieure du condensateur se trouve constituée par une languette de tantale de 2 000 Å d'épaisseur, déposée par pulvérisation cathodique; la couche d'argent pulvérisée ensuite est transformée en iodure par exposition à des vapeurs d'iode. L'électrode supérieure, en argent, est évaporée. Un système de caches permet d'effectuer des dépôts de géométrie bien définie.

Les mesures de capacité se font à la fréquence de 1 kHz.

RÉSULTATS. — Les variations de la constante diélectrique, ε_r, en fonction de l'épaisseur e des couches minces, sont représentées sur la figure 1. Deux séries d'expériences successives (a et b) conduisent à des valeurs absolues différentes; mais les allures des courbes $\varepsilon_r = f(e)$ restent les mêmes : des oscillations apparaissent très nettement, les maximums se

situant dans les deux cas vers 800, 1300 et 1800 Å; il semble que la période du phénomène soit de l'ordre de 500 Å. Soulignons le fait que les valeurs de ε_r sont anormalement élevées.

COMMENTAIRES. — Les résultats obtenus sont d'abord intéressants par la nature des variations observées, qui sont du même type que celles que l'on a mises en évidence pour l'indice n et le coefficient d'absorption χ [2] (*fig.* 2). En effet, sur la courbe $n = f(e)$, des maximums de n apparaissent vers 700 et 1800 Å, et l'on peut supposer l'existence d'un autre maximum vers 1300 Å sur la portion de courbe comprise entre 1000

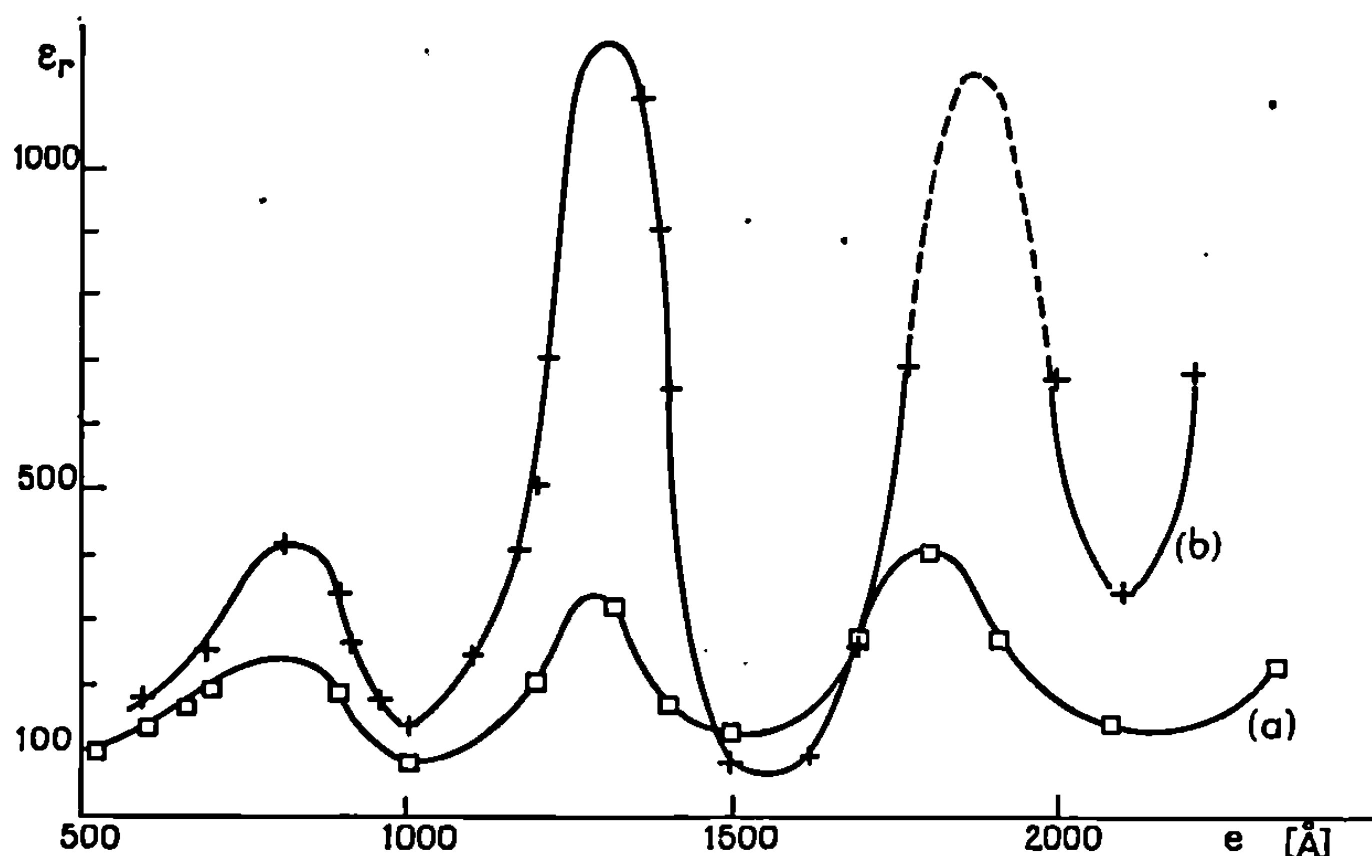


Fig. 1. — Variation de la constante diélectrique réelle ε_r de couches minces de AgI en fonction de leur épaisseur.

et 1400 Å, qui est moins riche en points expérimentaux. Il y a donc une analogie très nette entre les courbes $\varepsilon_r = f(e)$, $n = f(e)$ et aussi $\chi = f(e)$.

Nous allons essayer d'exploiter cette analogie en vue de présenter une tentative d'interprétation des phénomènes observés.

On sait que les anomalies des propriétés physiques et chimiques des couches minces peuvent s'expliquer en toute généralité par leur structure particulière. Par exemple, l'influence de la structure de la couche mince sur sa conductivité électrique a été soulignée par Herman [4] dans le cas de couches métalliques d'or et d'argent et par Pruniaux [3] pour des couches minces d'alumine. Hampe [5], d'autre part, explique les propriétés optiques anormales des couches minces par des oscillations collectives d'électrons à l'intérieur de chaque grain.

Une observation en microscopie électronique des couches minces étudiées révèle une structure granulaire; dans ces conditions, l'application d'un champ électrique polarise nécessairement les microcristallites constitutifs, et crée ainsi un déplacement diélectrique [6]. Ceci fait que les couches

minces pourraient posséder des constantes diélectriques et des constantes optiques, dont les valeurs seraient liées à la forme des grains, ainsi que l'a d'ailleurs montré David ([7]).

Or l'étude des propriétés physiques des couches minces, métalliques en particulier, conduit à deux hypothèses : le métal en couche mince est distribué sous forme de grains, soit isolés ([8]) soit reliés entre eux par un tapis semi-conducteur ([9]) (*voir* notre conclusion); dans les deux cas, l'espace inter-grains joue donc un rôle important. Neugebauer et Webb ([10]) admettent aussi que la couche mince est formée d'îlots, ce qui entraîne

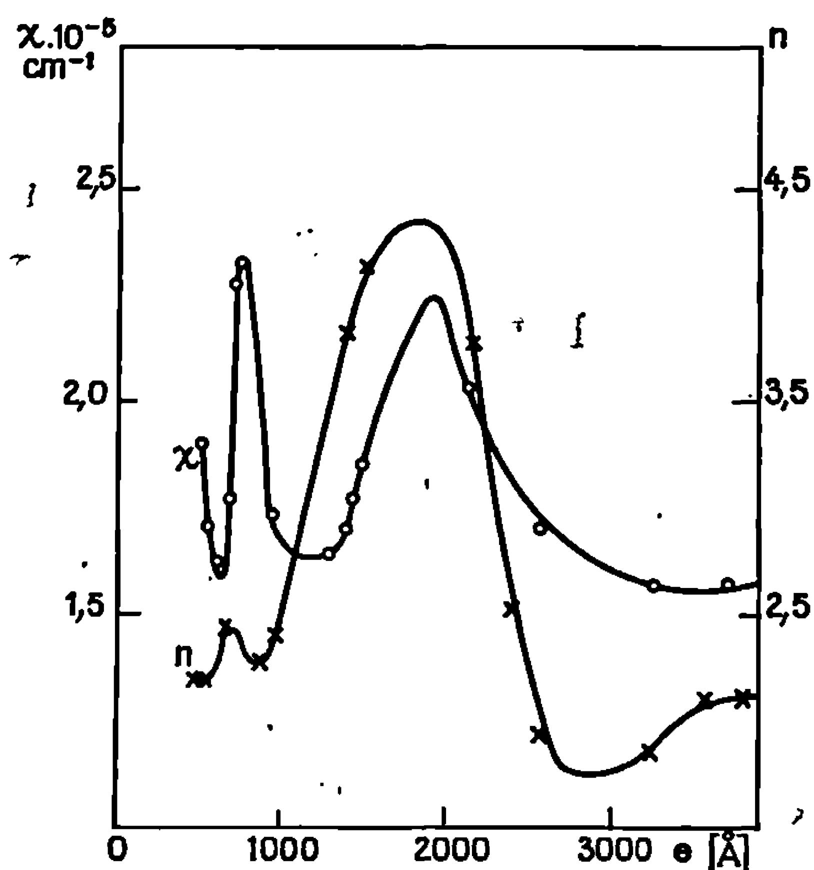


Fig. 2. — Anomalie de première espèce des constantes optiques de couches minces de AgI en fonction de leur épaisseur.

l'existence, entre deux îlots, d'une barrière de potentiel dont la hauteur diminue lorsque les grains sont rapprochés. Comme il est évident que la structure des couches minces évolue avec leur épaisseur, il est certain que les capacités inter-grains seront affectées par là même; les valeurs obtenues pour ε_r ne resteront donc pas constantes.

Rappelons enfin la relation de Lorentz-Lorenz qui s'écrit

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{Ne^2}{3\varepsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2)},$$

où N est le nombre d'oscillateurs par unité de volume, e la charge de l'électron, m sa masse, ω_0 et ω sont les pulsations correspondant respectivement à la fréquence propre et à la fréquence d'excitation.

La variation de ε_r étant conditionnée par le nombre N d'oscillateurs par unité de volume, dépend de la structure, et par conséquent, de la densité de la couche mince, grandeur qui évolue précisément avec l'épaisseur. De plus, la pulsation propre ω_0 peut également être fonction de l'épaisseur de la couche mince ([11]). Nous admettrons donc que les

variations de la constante diélectrique pourraient être liées à la fois à celles des grandeurs N et ω_0, dont aucune n'est constante en fonction des variations de l'épaisseur.

CONCLUSION. — Dans le cas examiné ici de la variation de la constante diélectrique réelle ε_r des couches minces, il semble bien qu'une interprétation puisse être basée sur la structure granulaire des couches. Nos recherches sont poursuivies dans ce sens, car il nous est difficile pour l'instant, à la vue des résultats obtenus, de proposer une théorie bien adaptée aux phénomènes. Mais on peut formuler l'hypothèse qu'il faudrait élaborer une théorie mixte qui tiendrait compte à la fois de la texture et de la structure cristallographique de la couche mince, variables précisément avec l'épaisseur et fortement conditionnées par le substrat, ainsi que du mode de préparation, les composés binaires contenant, s'ils sont préparés en couches minces par des méthodes physicochimiques, des excès d'atomes métalliques. L'explication du phénomène relaté dans cette Note ne pourra donc être que pragmatique.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) G. PERNY et coll., *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1618; 252, 1961, p. 4137 et 253, 1961, p. 1659.
(2) G. PERNY, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 131.
(3) B. PRUNIAUX, Rapport C. E. A.-R 3120, 1967.
(4) D. S. HERMAN, *Thèse*, Cornell University, février 1965.
(5) W. HAMPE, *Z. Physik*, 152, 1958, p. 476.
(6) R. PAYAN et G. RASIGNI, *J. Phys. Rad.*, 25, nos 1-2, 1964, p. 92.
(7) E. DAVID, *Physik*, 114, 1939, p. 389.
(8) A. BLANC-LAPIERRE et N. NIFONTOFF, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 230.
(9) FELDMANN, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 1710.
(10) NEUGEBAUBR et WEBB, *J. Appl. Phys.*, 33, no 1, 1962, p. 174.
(11) F. GRARD, *J. Phys. Rad.*, 25, nos 1-2, 1964, p. 109.

(*Laboratoire de Physicochimie des Couches minces,*
École Supérieure de Chimie,
3, *rue Werner*, 68-*Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude au four solaire de la cinétique de réduction par l'hydrogène du sesquioxyde de chrome pur ou dopé.* Note (*) de
MM. **Claude Royère** et **Félix Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction de l'oxyde de chrome a été étudiée de 1200 à 1800°C. Les auteurs ont déterminé l'énergie d'activation de la réaction et mis en évidence un maximum de la vitesse de réduction à 1650°C. Ils ont également montré l'influence de divers agents dopants.

De nombreux travaux [(1), (2)] se rapportent à la réduction de l'oxyde de chrome par l'hydrogène, soit pour obtenir du chrome pur, soit pour déterminer les grandeurs thermodynamiques de la réaction $Cr_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Cr + 3H_2O$. Par contre, la cinétique de cette même réaction, objet seulement de quelques recherches [(1), (3), (4)], a été limitée

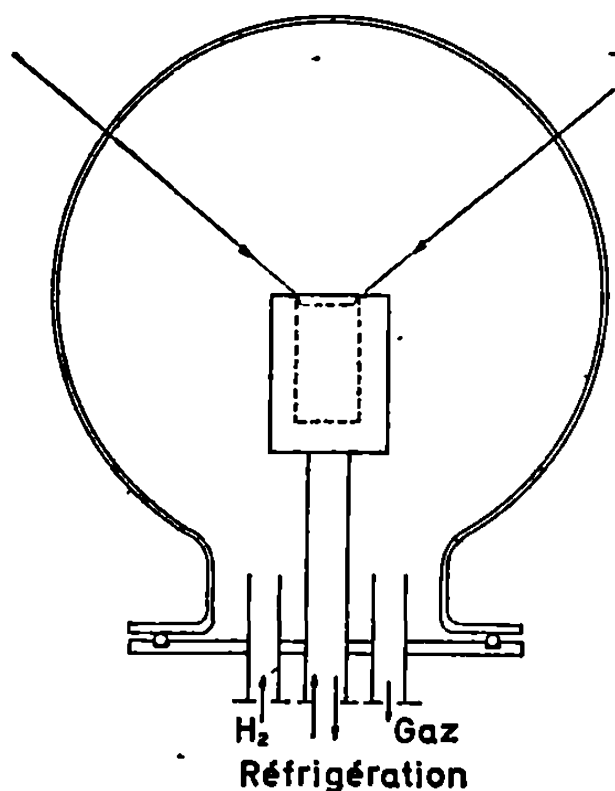


Fig. 1.

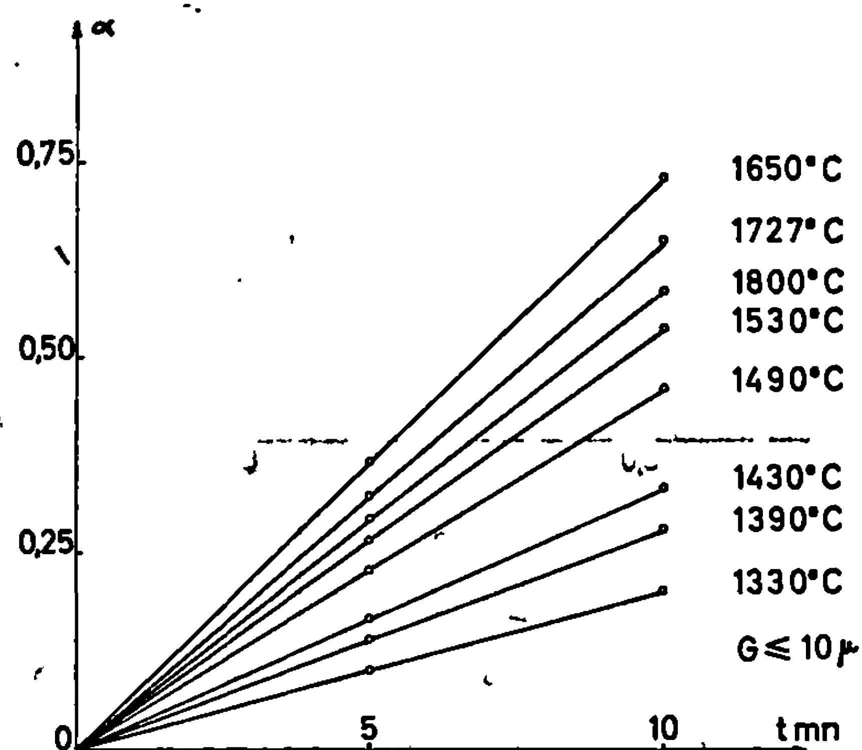


Fig. 2.

à 1500°C. Nous nous sommes proposés de l'effectuer dans un domaine de température aussi large que possible, s'étendant en particulier jusqu'au voisinage du point de fusion du chrome. Nous avons utilisé, dans ce but, les possibilités qu'apportent les fours solaires et les fours à image pour obtenir, sans contamination, des températures élevées sur une surface solide ou liquide soumise à l'action d'un gaz. Ce type de chauffage, malgré les avantages qu'il présente, a été encore très peu utilisé pour les études cinétiques. Citons quelques essais de corrosion (5).

Nos essais (*fig.* 1) sont effectués à l'aide d'une installation solaire de 2 kW à axe vertical. Le rayonnement est focalisé sur une couche mince d'oxyde de chrome contenu dans un creuset de platine ou de molybdène

TABLEAU.

T(°C).	K'_p.	T(°C).	K'_p.
927.........	$8{,}15.10^{-5}$	1727.........	$1{,}47.10^{-2}$
1127.........	$5{,}04.10^{-4}$	1927.........	3,10 »
1327.........	$1{,}94.10^{-3}$	2127.........	5,64 »
1527.........	6,05 »		

en forme de lentille (profondeur : 1 mm; diamètre : 10 mm). Ce creuset est placé sur une platine réfrigérée, solidaire d'une base étanche qui supporte, par l'intermédiaire d'un joint torique d'étanchéité, le ballon de

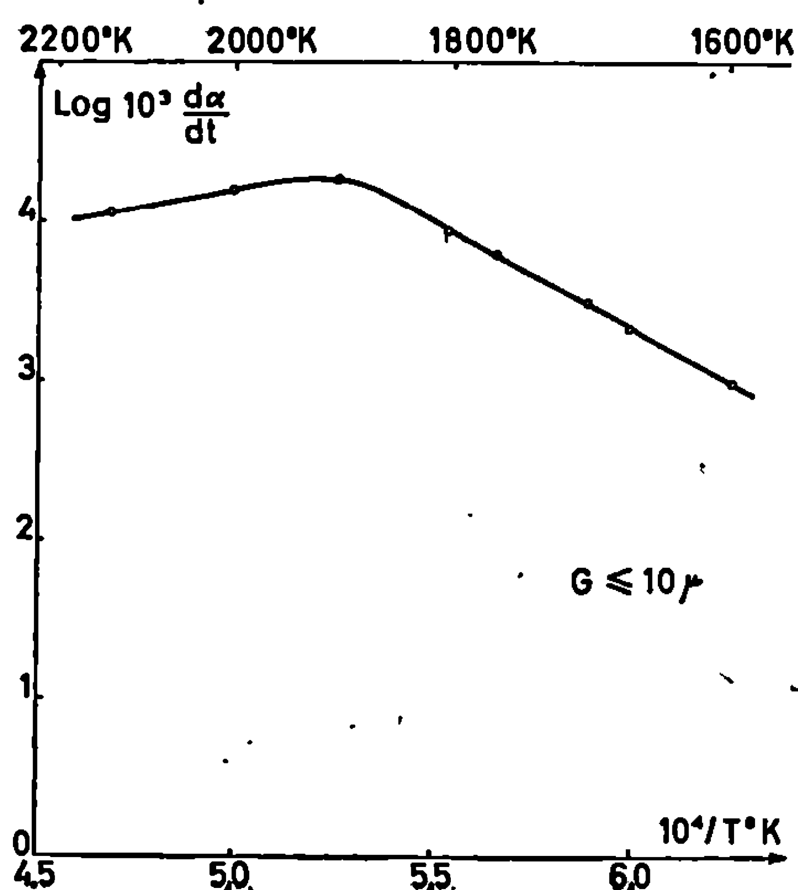


Fig. 3.

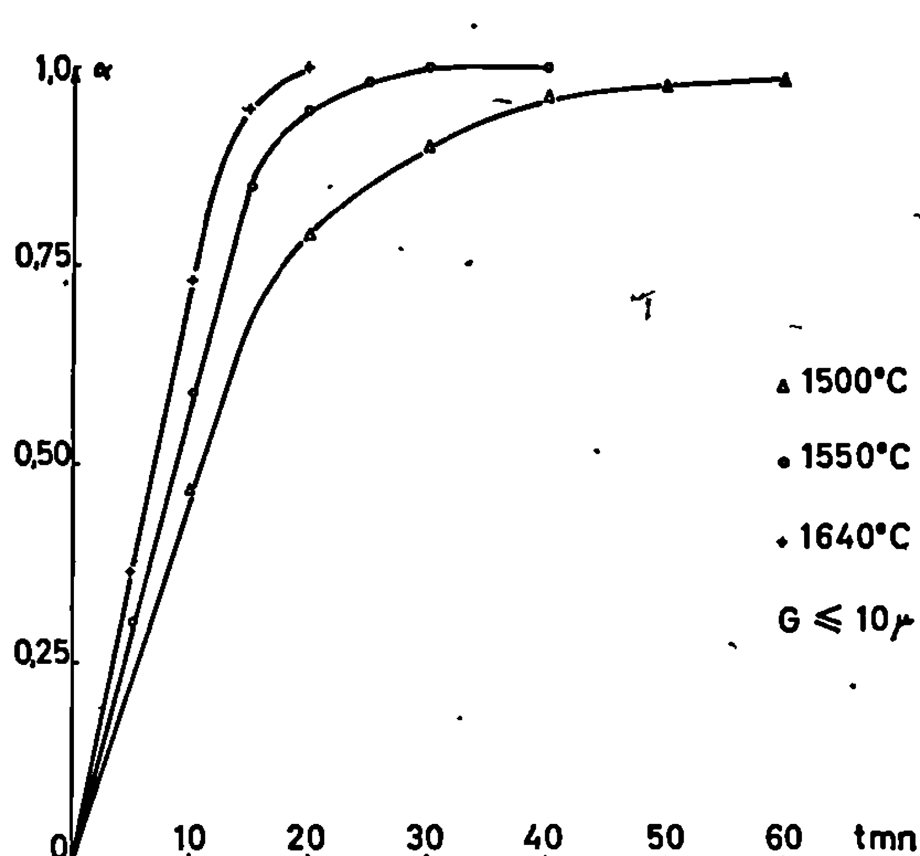


Fig. 4.

« pyrex » à l'intérieur duquel s'effectue le traitement. Après un vide préalable, un courant d'hydrogène purifié est entretenu dans l'appareil.

Le pouvoir émissif de la surface chauffée et sa température vraie sont déterminés par pyrométrie optique dans des conditions qui permettent d'éliminer le rayonnement solaire réfléchi.

Le domaine abordé est limité vers les hautes températures par la forte volatilité du chrome (63 mm de mercure à son point de fusion) et vers les basses températures par la valeur de la constante d'équilibre $K'_p = PH_2O/PH_2$ de la réaction citée plus haut.

Pour que la réduction ait lieu, il faut que le rapport PH_2O/PH_2 de l'hydrogène qui intervient, soit inférieur à K'_p. Pour nos essais, l'hydrogène utilisé (point de rosé : — 60°C) a un PH_2O/PH_2 égal à $1{,}2.10^{-4}$. Si l'on compare cette valeur à celles de K'_p que nous avons établies d'après les documents les plus récents [(6), (7)] (tableau), il apparaît que la réduction pourrait être obtenue à partir de 950°C. Pour nos essais, nous avons opéré entre 1200 et 1800°C.

1. Étude de la vitesse de réaction. — α étant le degré d'avancement de la réaction défini par le rapport de la masse d'oxyde réduit à la masse initiale, on constate que les isothermes (*fig.* 2) se présentent sous forme de droites pour un temps opératoire inférieur à 10 mn ($\alpha < 0,8$). Par ailleurs, le temps de réduction a été prolongé pour obtenir $\alpha = 1$ à diverses températures (*fig.* 4).

A partir des valeurs de $d\alpha/dt$ déterminées d'après les courbes de la figure 2, nous avons tracé la courbe (*fig.* 3) qui donne la variation de la valeur Log $(d\alpha/dt)$ en fonction de $1/T$. On observe qu'un *maximum de vitesse de réduction se situe à* 1650°C*; la vitesse de réduction décroît au-dessus*

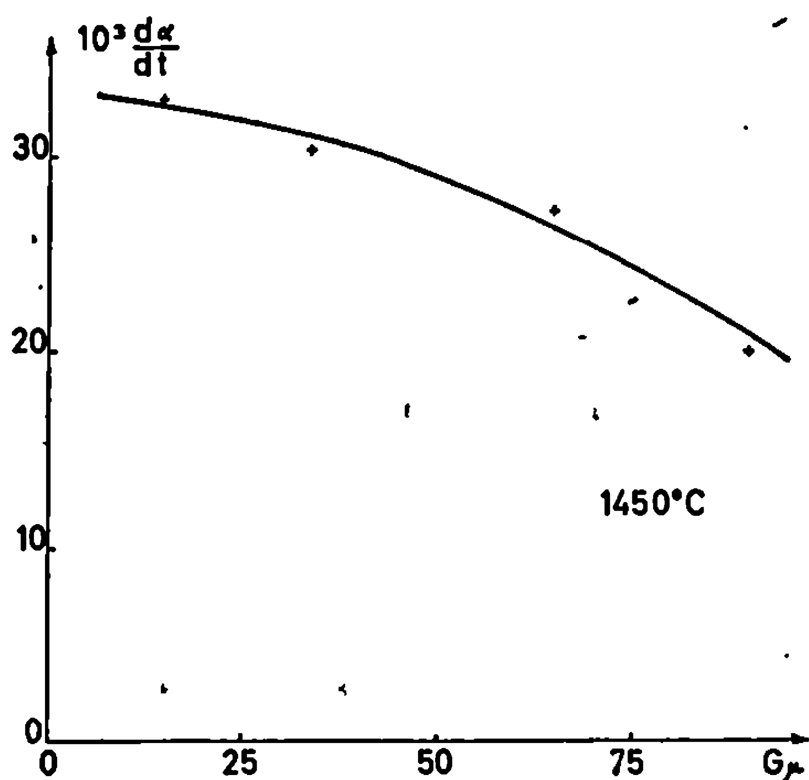


Fig. 5.

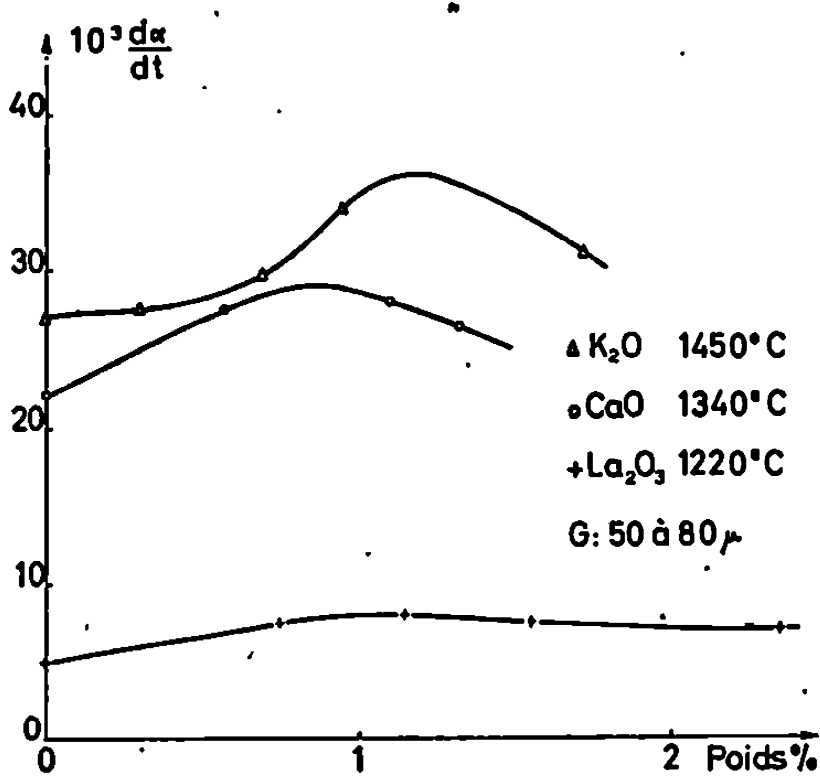


Fig. 6.

de cette température, probablement en raison du changement de processus de la réaction dû à la formation de l'eutectique (Cr, Cr_2O_3) *à* 20 % *de chrome qui fond à* 1660°C : la réaction est alors limitée par la diffusion, alors qu'en dessous de 1650°C, elle n'est limitée que par un processus d'adsorption puisque $d\alpha/dt$ est proportionnel à exp $(-1/T)$.

2. Définition de l'énergie d'activation (*fig.* 3). — On constate que les points expérimentaux entre 1200 et 1600°C définissent une excellente droite; dans ce domaine $d\alpha/dt$ varie suivant une loi d'Arrhenius :

$$\frac{dx}{dt} = A\, e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}}.$$

La pente de la droite représente, à un facteur constant près, l'énergie d'activation ΔH_a. Nous avons calculé d'après cette pente la valeur expérimentale de ΔH_a : 28 800 ± 800 cal/mol. Cette valeur est légèrement inférieure aux données antérieures : 29 600 ([1]) et 30 000 ([3]).

3. Influence de la granulométrie et des agents dopants. — La variation de la granulométrie Gμ (*fig.* 5) confirme que le processus

limitant la vitesse entre 1200 et 1650°C, correspond à l'adsorption de l'hydrogène sur la surface des grains.

Lá figure 6 montre l'influence de divers agents dopants (La_2O_3, CaO, K_2O) sur la vitesse de réaction au-dessus de 1000°C [(8), (9), (10)]. Par ailleurs, des essais effectués à la thermobalance montrent qu'un mélange à 1 % en poids de La_2O_3 commence à être réduit par l'hydrogène à 300°C, alors que la réduction de Cr_2O_3 pur ne débute qu'à 1000°C dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) K. STRATER et CH. L. MANTELL, *Trans. A. I. M. E.*, 230, août 1964, p. 1141-1150.

(2) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2294.

(3) P. V. GEL'D et O. A. ESIN, *J. Applied Chem. U. S. S. R.* (*Eng. Transl.*), 23, 1950, p. 1351 et 1271.

(4) V. G. MANCHINSKI, A. P. LYUBAN et A. M. SEMENOV, *Nauck. Tekhn. Informe. Byul. Leningr. Polytekhn. Inst.*, 10, 1961, p. 92-95.

(5) IRWIN R. LADD et HAROLD W. WILSON Jr, *Rev. Scient. Instr.*, 37, n° 10, octobre 1966.

(6) A. H. SULLY, *Chromium*, Butterworths Scientific Publications, 1954.

(7) H. MAURAS, *Tables*, Masson, Paris, 1959.

(8) W. VERHOEVEN et B. DELMON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10, 1966, p. 3065-3079.

(9) S. E. KHALAFALLA et P. L. WESTON Jr, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, n° 329, octobre 1967, p. 1494-1499.

(10) G. V. SUBBA RAO, M. NATARAJAN et C. N. R. RAO, *J. Amer. Cer. Soc.*, mars 1968, p. 179-180.

(*Laboratoire de l'Énergie solaire*
du Centre National de la Recherche Scientifique,
66-*Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

PHOTOCHIMIE. — *Sur l'utilisation de la photodésorption de l'oxyde de zinc pour le couplage des sels de diazonium dans les procédés de reproduction diazo.* Note (*) de M. **Jean-Jules Robillard**, présentée par M. Georges Champetier.

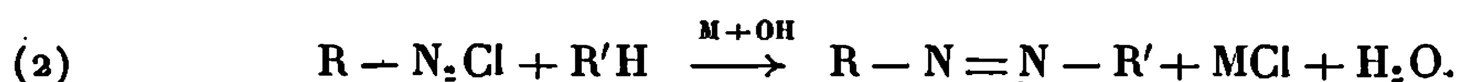
La variation de pH nécessaire au couplage des sels de diazonium avec un phénol contenu dans l'émulsion sensible est produite par désorption d'oxygène, créant des radicaux OH^- en quantité suffisante pour assurer la formation d'une image. Cette méthode permet le développement de deux nouveaux systèmes de reproduction : un négatif dans le visible et un positif dans l'ultraviolet.

Les procédés bien connus de reproduction diazo [1] utilisent la photodissociation d'un sel de diazonium sous l'influence d'une lumière ultraviolette. La réaction peut s'écrire



$$(1) \qquad R-N_2Cl \xrightarrow{h\nu} R-Cl+N_2\nearrow$$

Les sels de diazonium non dissociés par la lumière forment une image positive que l'on révèle par couplage avec un phénol pour former un colorant diazoïque :



$$(2) \qquad R-N_2Cl+R'H \xrightarrow{M+OH} R-N=N-R'+MCl+H_2O.$$

Ce couplage s'effectue en présence d'une base (ammoniaque) qui produit le changement de pH nécessaire à la réaction de couplage. En raison des inconvénients présentés par l'usage de l'ammoniaque ou d'autres solutions alcalines pour le développement, on s'est efforcé de développer des procédés dits « à sec » (diazotherme) en formant de l'ammoniac au sein de l'émulsion diazo par décomposition thermique d'un composé susceptible de libérer ce gaz. Les papiers diazo de ce type sont malheureusement peu stables et ont une durée de vie limitée.

L'utilisation des propriétés de photodésorption de l'oxyde de zinc [2] permet de produire le changement de pH dans l'émulsion diazo sans avoir recours aux moyens indiqués précédemment. Cette méthode permet, en outre, la réalisation de procédés de reproduction diazo sensibles à la lumière visible.

Au cours de l'irradiation du ZnO [3], ce dernier transfert un électron à l'oxygène moléculaire adsorbé à sa surface et devient par suite positif :



$$(3) \qquad O_2+e^- \rightarrow O_2^-$$

ce qui, en présence de l'eau existant dans l'émulsion, donne



$$(4) \qquad O_2^-+H_2O \rightarrow HO_2+OH,$$

HO_2 se décompose pour former de l'eau oxygénée et restituer l'oxygène moléculaire :



(5) $$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

Les ions hydroxyles, par contre, restent adsorbés sur le ZnO qui est chargé positivement



(6) $$ZnO^+ + OH^- \rightarrow ZnO^+.OH^-,$$

ce qui constitue une réserve d'ions OH^- pour la réaction (2).

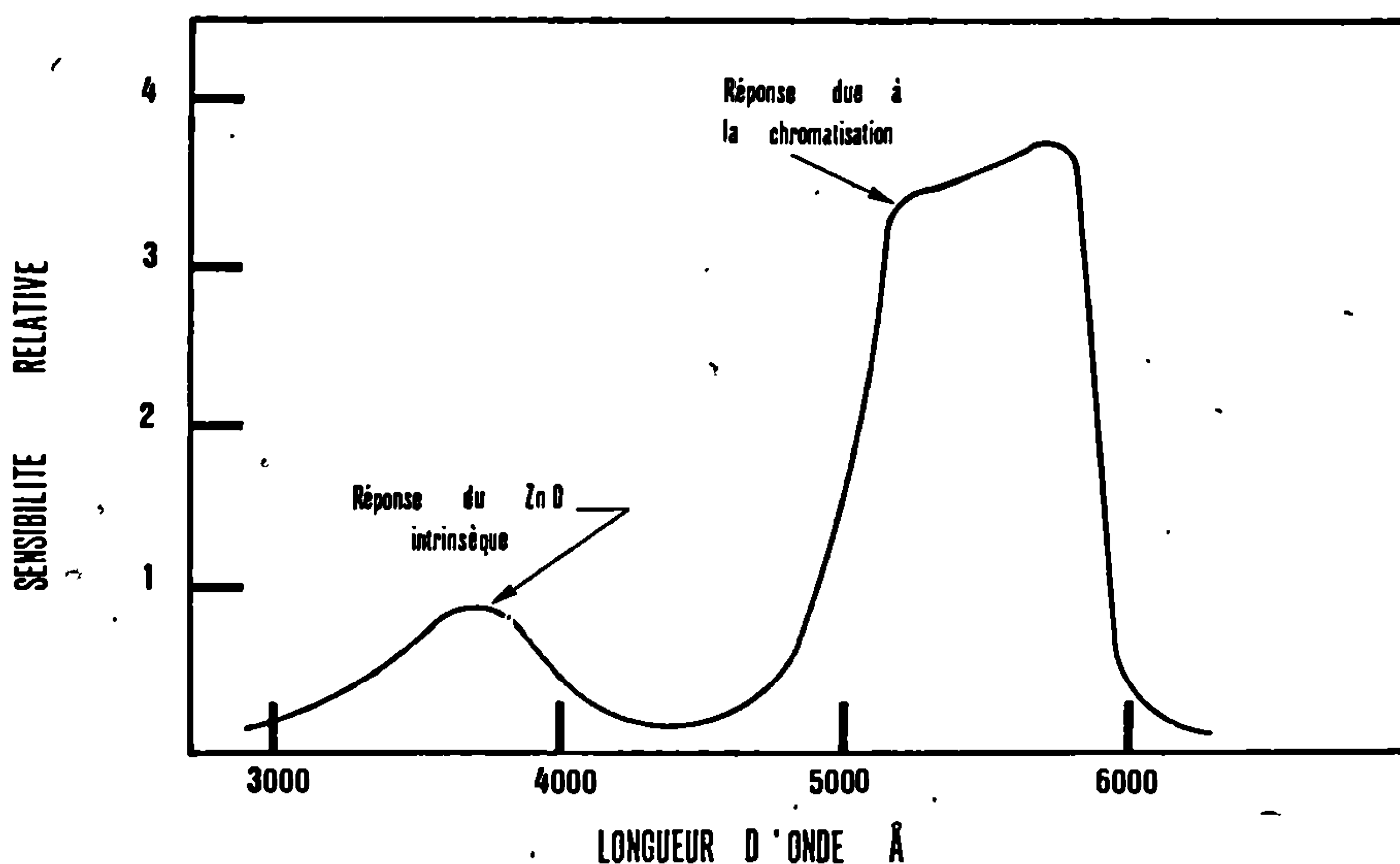


Fig. 1.

Au fur et à mesure que ces ions sont absorbés par la réaction (2), ils se trouvent remplacés sur les sites positifs de ZnO par d'autres provenant de (4).

Le système évolue ainsi jusqu'à épuisement des composants de la réaction (2) et la saturation des sites positifs de ZnO forme une barrière $ZnO^+.OH^-$.

On sait, d'autre part, que par chromatisation du ZnO [(4), (5)], on peut déplacer sa sensibilité vers le visible, comme l'indique la figure 1.

Le système diazo oxyde de zinc peut être utilisé de deux manières :

a. Procédé de reproduction positif fonctionnant dans l'ultraviolet. — Une image ultraviolette est projetée sur l'émulsion détruisant ainsi le diazo dans les régions éclairées. On éclaire ensuite la même émulsion dans le visible et l'action du ZnO permet le changement de pH nécessaire au couplage du sel de diazonium qui n'a pas été détruit pendant l'exposition aux ultraviolets.

Les premiers essais ont été effectués avec une couche anti-ultraviolette (dérivés du benzotriazole) (*fig.* 2 *a* et *b*) pour éviter que le processus de couplage ne démarre pas avant la formation de l'image diazo. On a trouvé

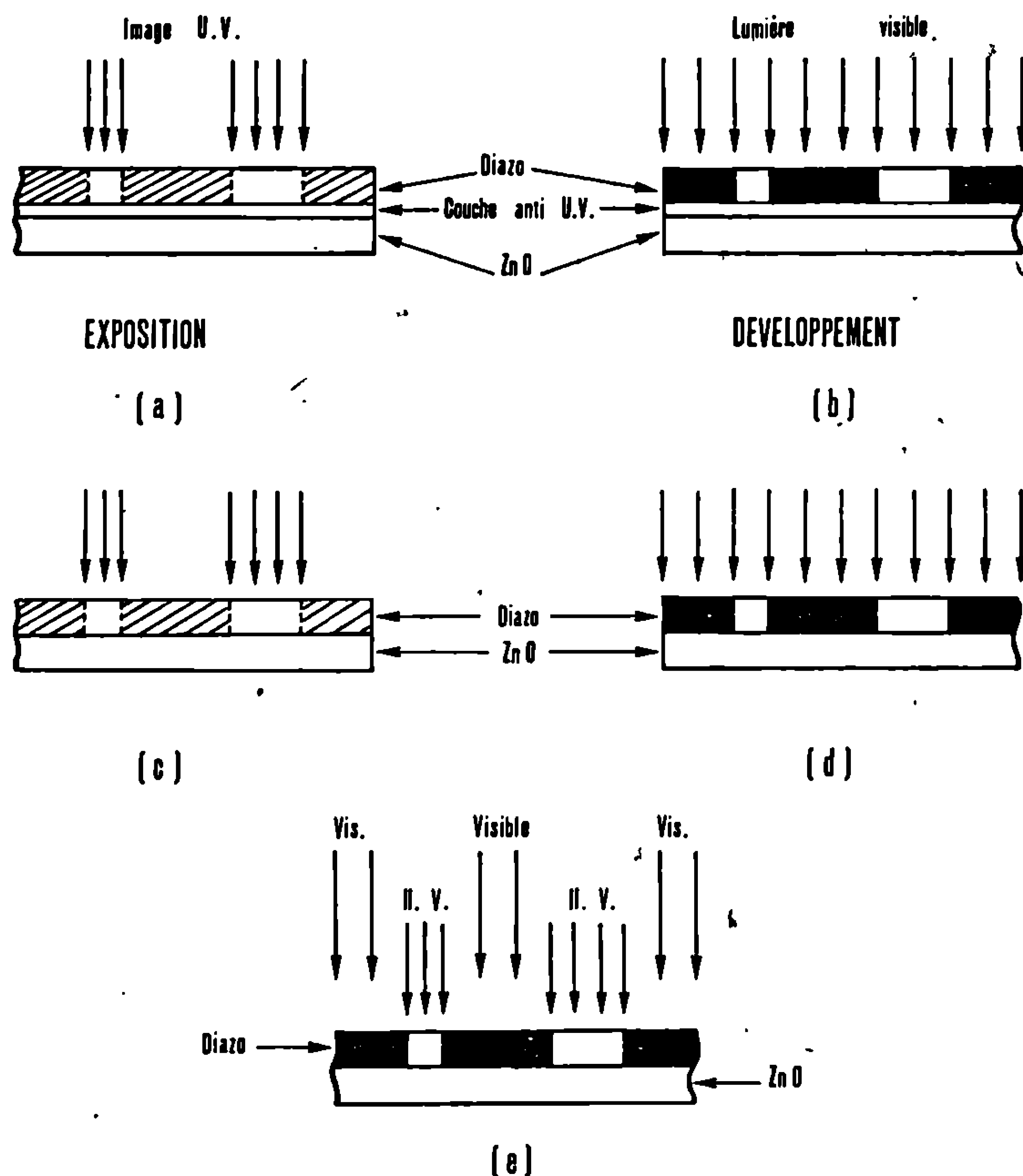


Fig. 2. — Procédé positif.

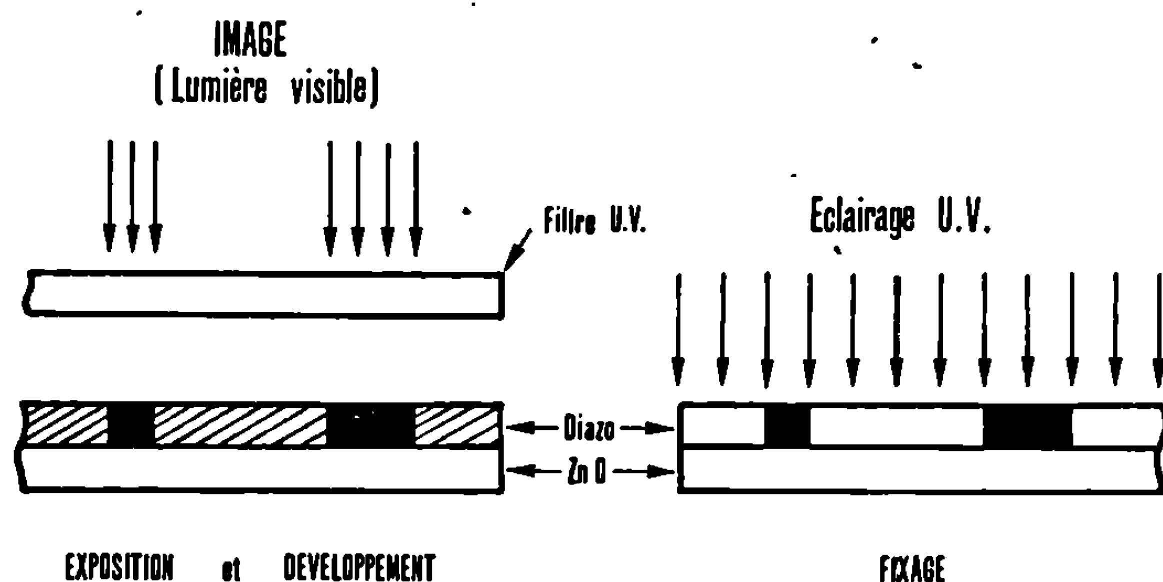


Fig. 3. — Procédé négatif.

par la suite que cette couche n'était pas nécessaire (*fig.* 2 *c* et *d*), la sensibilité du ZnO étant beaucoup plus faible dans l'ultraviolet (*fig.* 1). En fait, le processus de photodésorption dans l'oxyde de zinc étant beaucoup plus lent que la décomposition du sel de diazonium, on peut exposer en même

temps dans l'ultraviolet et le visible (*fig.* 2 *e*), ce qui simplifie considérablement les opérations.

b. Procédé de reproduction négatif fonctionnant dans le visible. — L'émulsion est exposée à la lumière visible au travers d'un filtre ultraviolet (*fig.* 3 *a*), ce qui élimine les radiations susceptibles de décomposer prématurément le sel de diazonium. Le couplage du diazo se produit dans les régions éclairées par suite de la production de radicaux OH^- par le ZnO formant ainsi une image négative. Le papier est ensuite exposé à une source ultraviolette, ce qui a pour effet de détruire les sels de diazonium n'ayant pas copulé (*fig.* 3 *b*).

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) L. Mester, *Science et Ind. Phot.*, 26, 1955, p. 161-171 et 249-259.
(2) Miller, *Semi-conducting Materials*, Butterworths, London, 1951, p. 176.
(3) Rubin, Calvert, Rankin et Mac Nevin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, p. 75-2850.
(4) B. L. Shely, Brevet américain nº 3.069.365.
(5) K. Hauffe, *J. Phot. Sci.*, novembre 1962, p. 321-330.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquée,*
3, *avenue Descartes,* 94-*Limeil-Brévannes, Val-de-Marne.*)

MÉTALLURGIE. — *Structure de la phase ω des alliages titane-fer riches en titane trempés dans l'eau à 20°C et revenus.* Note (*) de MM. **Henri Michel** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'alliage TiFe à 5 at.Fe % donne, comme les alliages TiV étudiés par Miss Silcock [1], une phase transitoire ω par trempe à l'eau suivie de revenu. Nous démontrons rigoureusement que cette phase est hexagonale. Nous expliquons la présence des réflexions $(10\bar{1}0)$ par une répartition ordonnée de lacunes. Les plaquettes qui apparaissent au début de la précipitation sont cohérentes avec la matrice.

Les alliages sont élaborés au four à arc en atmosphère d'argon à partir de titane à 99,99 % et de fer électrolytique à 99,99 % débarrassé de son hydrogène par fusion au four à bombardement électronique. On les homogénéise par un chauffage sous vide à 1000°C d'une durée de 60 h. Un dosage du titane par colorimétrie montre que nos alliages contiennent $5 \pm 0,2$ % atomes de fer.

Tous les traitements thermiques sont effectués dans un vide meilleur que 10^{-6} torr. Ce n'est qu'à l'instant précis où l'échantillon atteint le bac de trempe que l'enceinte du four est mise sous atmosphère d'argon.

La figure 1 présente le précipité ω qui se détache en noir sur le fond blanc de la matrice β conservée par trempe. La diffraction électronique prouve qu'il s'agit de minces plaquettes développées parallèlement au plan (110) de la matrice.

L'interprétation des clichés de diffraction électronique (*fig.* 2) ne permet pas de choisir entre la maille de contour hexagonal et de paramètre $a_\omega = a_\beta \sqrt{2} = 4,59$ Å et $c_\omega = a_\beta (\sqrt{3}/2) = 2,81$ Å analogue à celle que Miss Silcock [1] a proposée pour la phase ω des alliages titane-vanadium et la maille de contour cubique de paramètre $a_\omega = 3a_\beta = 9,76$ Å proposée par Yoshida [2] dans le cas des alliages titane-fer.

Nos observations en fond noir de Bragg permettent de trancher entre ces deux structures. En effet, tant qu'elle n'est pas trop développée (*fig.* 1), la phase ω est cohérente avec la matrice β et présente quatre relations d'orientation distinctes. Or, dans l'hypothèse d'une structure hexagonale, on peut prévoir les quatre relations d'orientation appartenant à la famille :

$$(0001)_\omega // (111)_\beta \quad \text{avec} \quad [11\bar{2}0]_\omega // [110]_\beta.$$

Par contre, si la structure était cubique on aurait une seule relation d'orientation :

$$(100)_\omega // (100)_\beta \quad \text{avec} \quad [001]_\omega // [001]_\beta.$$

La phase ω possède donc une maille de contour hexagonal. Le groupe spatial peut être soit hexagonal, soit rhomboédrique. On observe certaines

réflexions faibles comme $(10\bar{1}4)$, $(10\bar{1}2)$ qui sont incompatibles avec l'hypothèse d'un groupe spatial hexagonal (groupe spatial P 6/*mmm*) mais en accord avec celle d'un groupe rhomboédrique (groupe spatial $P\bar{3}m$). Cependant, dans l'hypothèse d'un groupe hexagonal, elles pourraient s'expliquer par des phénomènes de double diffraction entre cristaux de précipités de familles d'orientations différentes.

Il reste encore une difficulté à résoudre : la réflexion $(10\bar{1}0)$ est toujours présente sur les diagrammes de diffraction même lorsque la phase ω n'est plus cohérente avec la matrice et qu'elle donne des diagrammes d'anneaux. Or cette réflexion n'est compatible ni avec un groupe spatial hexagonal, ni avec un groupe rhomboédrique dans l'hypothèse où les trois types de sites atomiques ne sont pas différenciés. Si l'on suppose, au contraire, que des lacunes sont distribuées de façon ordonnée dans ces sites, la réflexion $(10\bar{1}0)$ peut être intense. Des expériences de dilatométrie en température croissance (300°C/h) montrent, entre 350 et 420°C, une augmentation de volume importante compatible avec l'apparition de lacunes.

La phase ω, de groupe spatial hexagonal ou rhomboédrique, possède vraisemblablement une structure lacunaire ordonnée.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Micrographie électronique de l'alliage titane-fer à 5 at. Fe % trempé à l'eau puis revenu pendant 3 h 30 mn à 430°C sur lame mince. Fines plaquettes de 100 Å de la phase ω apparaissant en sombre sur fond clair de la matrice β (V = 100 kV).

Fig. 2. — Cliché de diffraction des électrons sous 50 kV. Taches très intenses de la phase β [coupe (113)], taches très fines de phase ω [deux coupes $(0\bar{1}1)$].

Fig. 3 *a* et 3 *b*. — Micrographies électroniques à fond noir de Bragg sur lames minces mettant en évidence, dans la même matrice β, deux familles de précipité d'orientations différentes :

(*a*) en incidence de Bragg $(11\bar{2}1)$ ω, famille 1;

(*b*) en incidence de Bragg $(0\bar{1}11)$ ω, famille 2.

On a volontairement choisi une plage où l'une des orientations est beaucoup plus abondante que l'autre.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) J. M. SILCOCK, *Acta Met.*, 6, n° 7, 1958, p. 481.
(2) A. YOSHIDA, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 20, 1956, p. 292-294.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E. N. S. M. I. M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

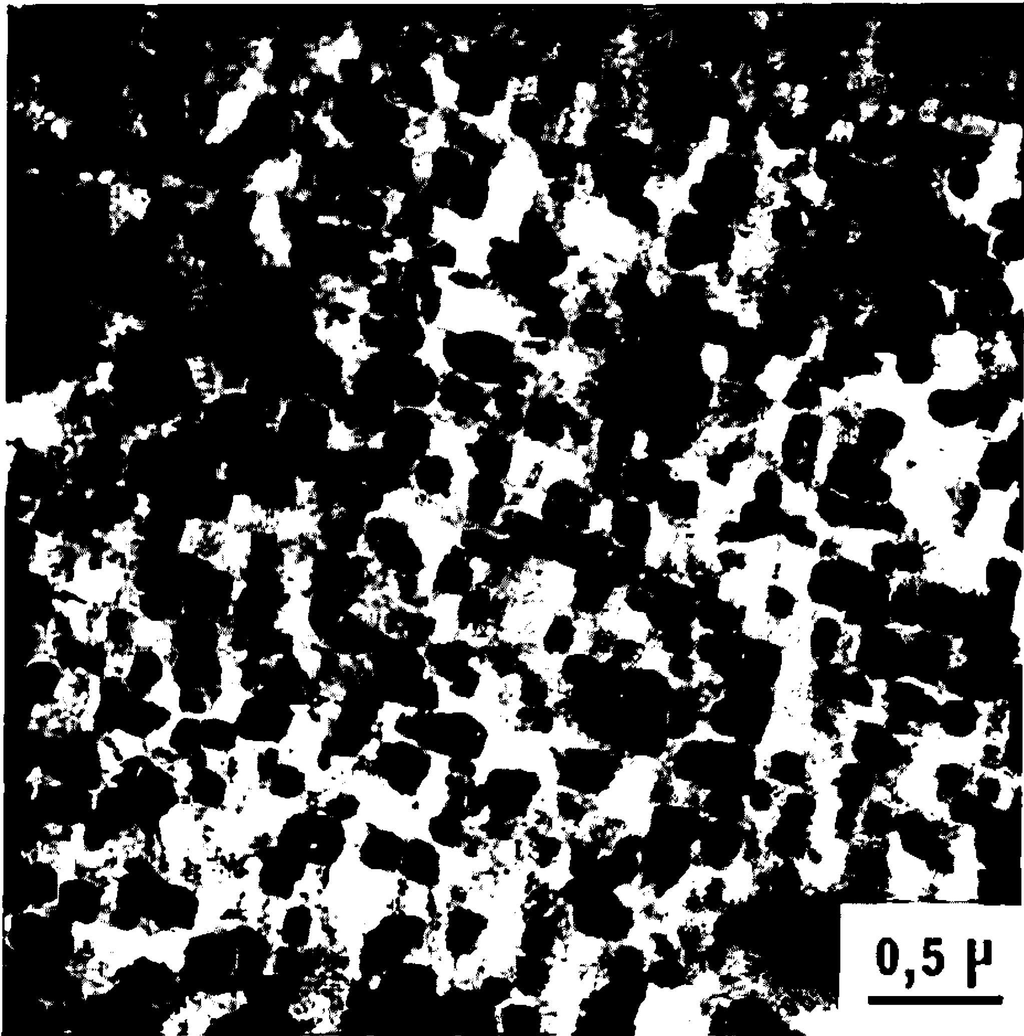


Fig. 1.

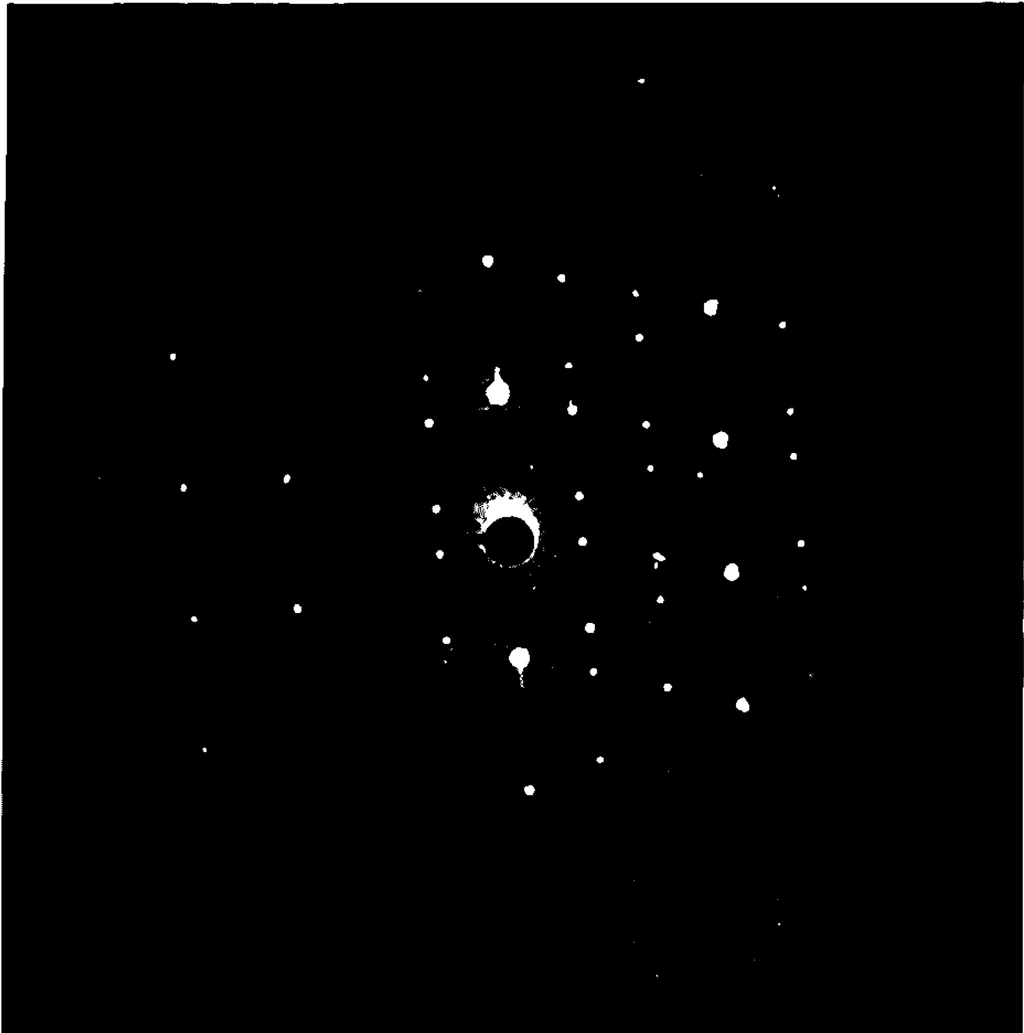


Fig. 2.

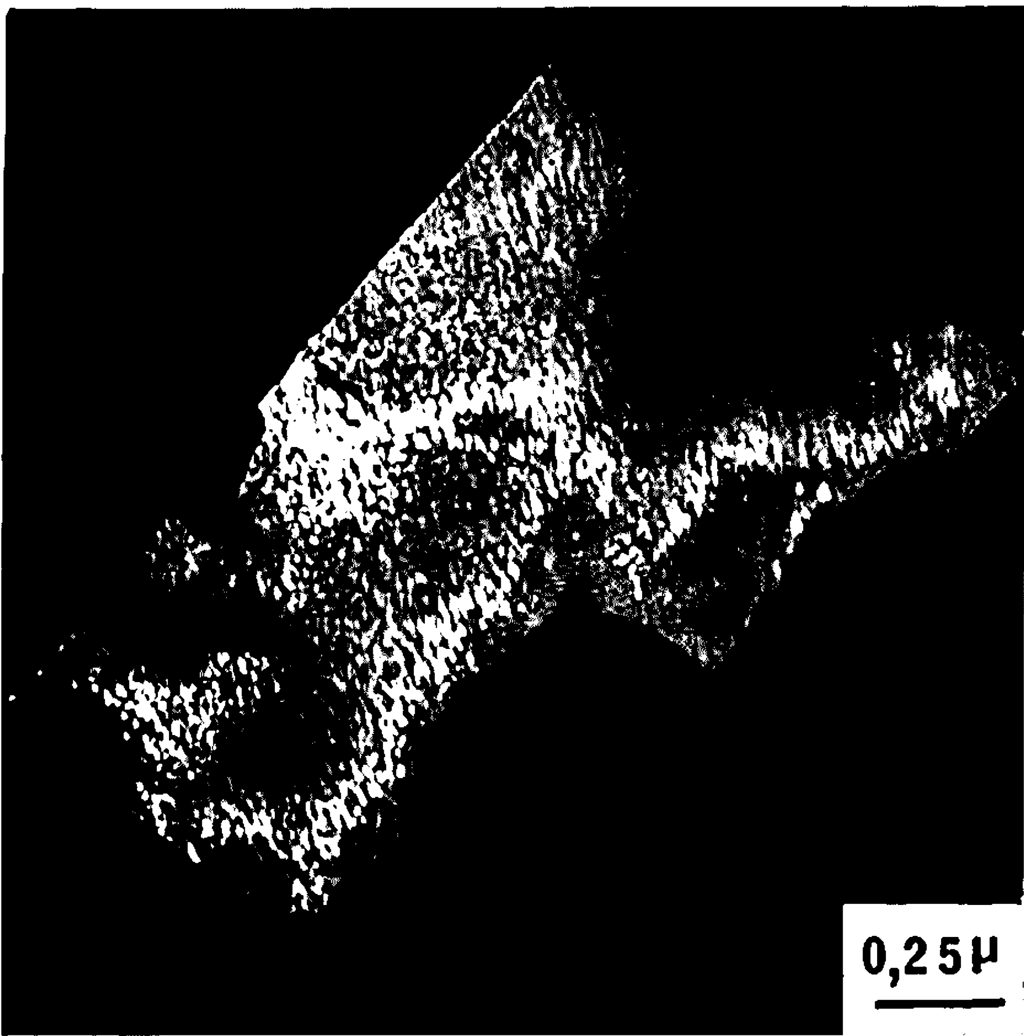


Fig. 3 *a*.

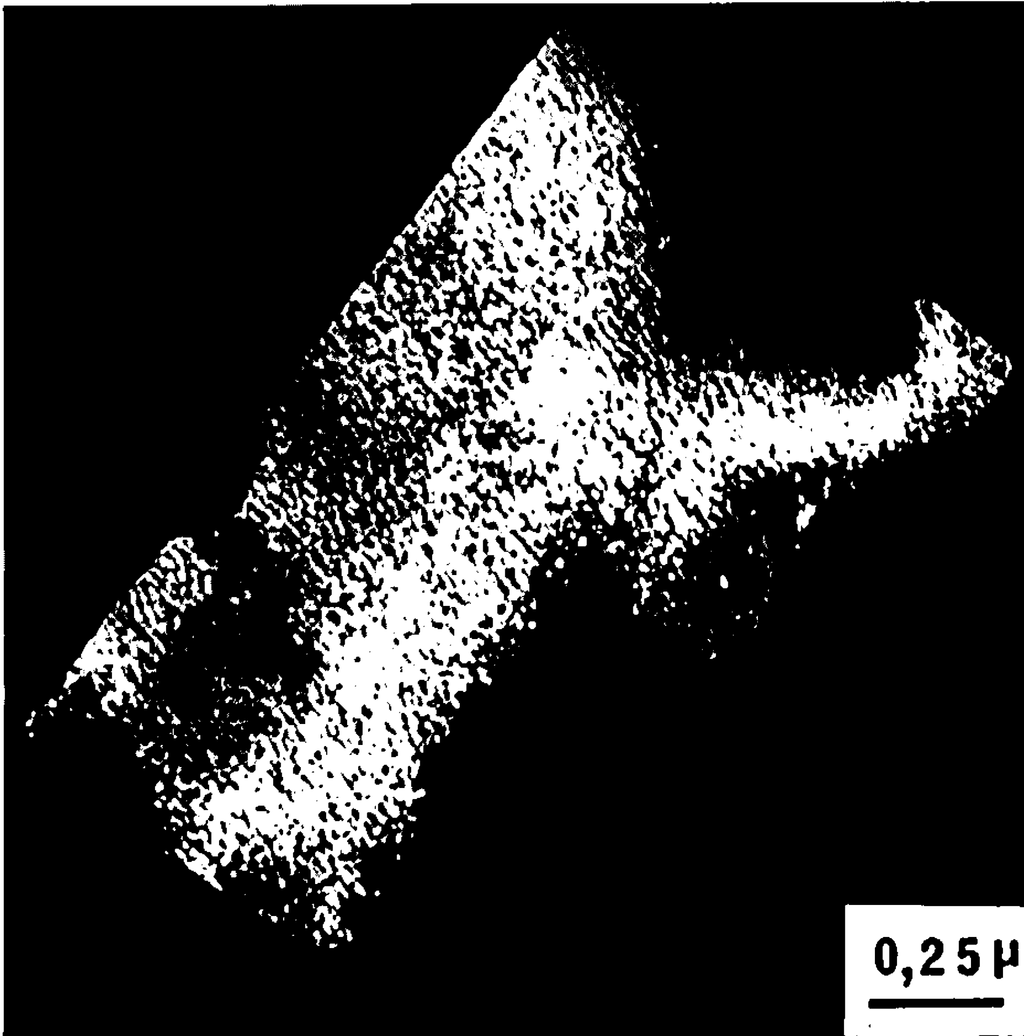


Fig. 3 *b*.

MÉTALLURGIE. — *Sur la précipitation superficielle de carbures lors du refroidissement du molybdène et du tungstène.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Touboul** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors du refroidissement du molybdène, la précipitation du carbure s'effectue préférentiellement aux joints de grains et à la surface de l'échantillon. Les précipités se présentent sous forme d'aiguilles dont la direction d'allongement coïncide avec les directions denses du plan de la surface. Dans le cas où le plan est proche de (110), il n'existe qu'une seule direction de précipitation ⟨ 111 ⟩. Le cyclage thermique d'un échantillon avec décapages successifs des précipités conduit à une purification importante du molybdène en carbone.

Les plaques de molybdène commercial fondu sous vide, présentent en général une teneur en carbone voisine de 500.10^{-6} en poids. La micrographie met en évidence la présence de petites particules de carbure de molybdène Mo_2C [1]. Un chauffage de 2 h à 2 000°C permet la remise

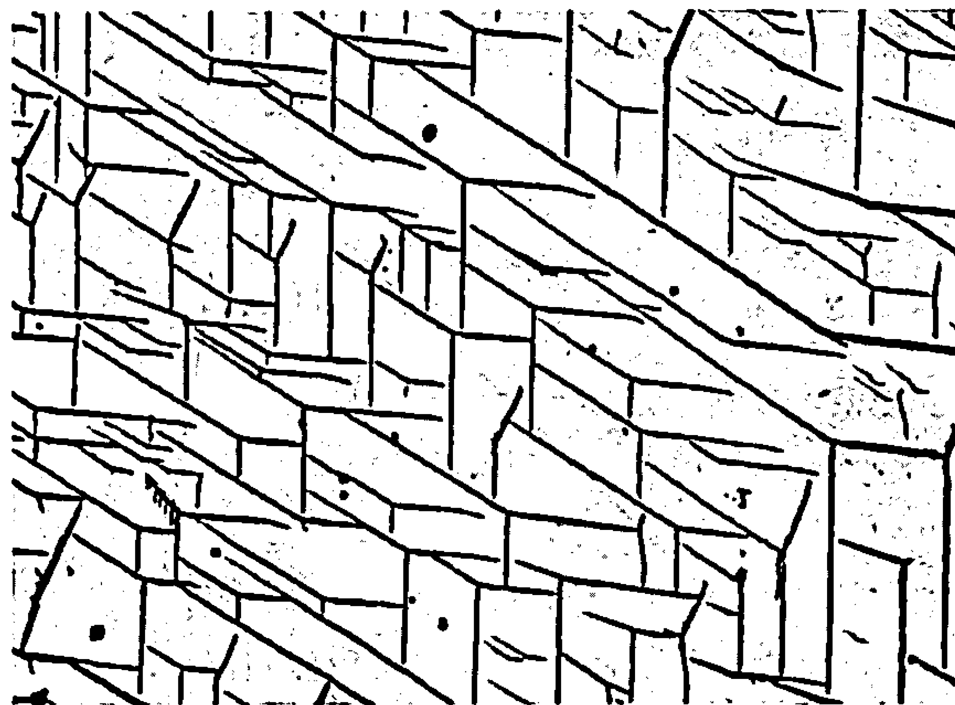


Fig. 1. — Échantillon de molybdène trempé à partir de 2 000°C. (G × 75.)

en solution solide de tout le carbone. Après refroidissement, la surface des éprouvettes initialement polies, présente de nombreux précipités. Ces précipités sont du carbure de molybdène Mo_2C et s'observent uniquement à la surface libre des grains : joints de grains et surface de l'échantillon [2]. Nous avons repris cette étude en chauffant les échantillons (80 × 6 × 1,5 mm) par effet Joule sous une pression voisine de 10^{-8} torr.

La forme et la densité des précipités dépendent de l'orientation de chaque grain et de la vitesse de refroidissement. Cette dernière est contrôlée par l'abaissement de tension aux bornes de l'échantillon.

Les précipités qui se forment lors de la trempe (environ 3 000°C/mn par coupure brusque du courant), sont en forme d'aiguilles très fines ayant des directions cristallographiques (*fig.* 1). Le même aspect se retrouve d'ailleurs sur les échantillons de molybdène fondus puis solidifiés sur nacelle de

cuivre refroidi (chauffage par haute fréquence ou bombardement électronique). Des refroidissements plus lents (50 à 3°C/mn) conduisent à une précipitation plus abondante mais moins régulière (*fig.* 2). Il apparaît alors des précipités aux joints de grains; ceux-là peuvent également être



Fig. 2. — Échantillon de molybdène refroidi lentement à partir de 2 000°C. (G × 75).

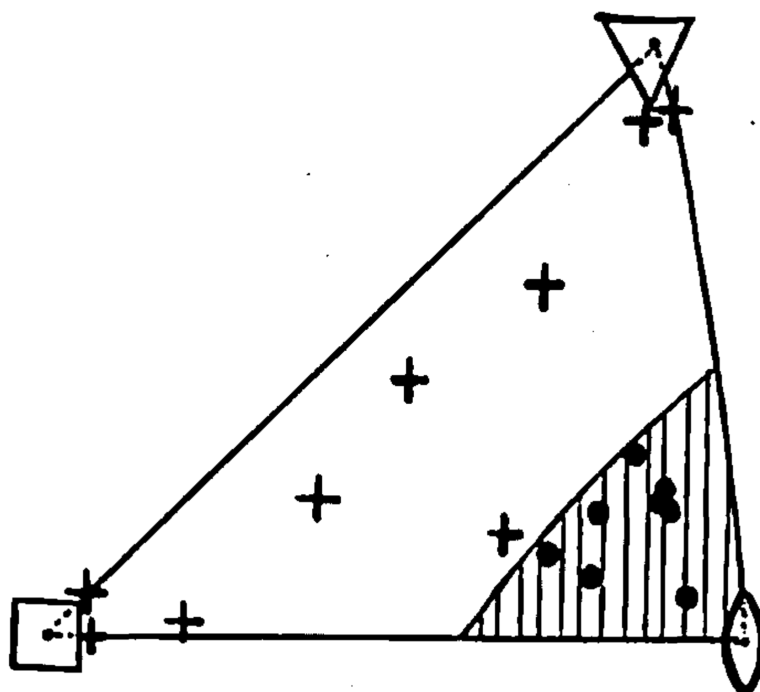


Fig. 3. — Projection stéréographique des pôles des plans de surface.

mis en évidence, soit par microfractographie, la rupture étant intergranulaire dans de nombreux cas, soit par examen de la section. Après polissage mécanique ou électrolytique, seuls sont encore visibles ceux qui se sont formés aux joints de grains.

Le caractère purement superficiel de la précipitation exclut qu'elle puisse se faire selon certains plans cristallographiques du molybdène. Elle correspond plutôt à la croissance préférentielle du carbure selon certaines directions cristallographiques de la surface des grains. Nous avons déterminé ces directions sur des échantillons trempés.

Tous les cristaux dont le plan de surface est voisin de (110) (région hachurée de la projection stéréographique) ne présentent qu'une seule direction de précipitation. Il s'agit de la direction $\langle 111 \rangle$, la plus voisine

du plan de la surface. Pour les autres orientations, il existe en général quatre ou cinq directions correspondant aux rangées les plus denses de la surface : ⟨100⟩, ⟨210⟩, ⟨211⟩. Il faut cependant noter que pour les plans voisins de (001), nous n'avons pas trouvé la direction ⟨110⟩.

La précipitation préférentielle du carbure à la surface des éprouvettes, nous a permis l'élimination d'une grande partie du carbone initialement présent : il suffit pour cela d'effectuer le décapage de la surface après refroidissement lent. Après 9 cycles thermiques avec décapages intermédiaires la teneur en carbone a été abaissée de 500 à 50.10^{-6}.

Nous avons, par ailleurs, constaté que la précipitation était plus abondante dans les cristaux dont le plan de la surface était voisin de (110). La décarburation serait ainsi favorisée par l'emploi d'éprouvettes ayant une texture de recristallisation secondaire où le plan (110) est parallèle à la surface ([3]).

Nous avons également observé sur des éprouvettes de tungstène initialement riches en carbone, que des cyclages thermiques conduisent à la précipitation du carbure préférentiellement en surface.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

([1]) J.-P. Touboul, P.-J. Lhomme, J. Le Héricy, J.-P. Langeron, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 64, n° 5, 1967, p. 489-498.

([2]) C. N. Reid, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 834-836.

([3]) I. L. Dillamore et W. T. Roberts, *Metal. Rev.*, 10, n° 39, 1965, p. 271-380.

*(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*

MÉTALLURGIE. — *Étude structurale de l'adsorption du soufre sur la face* (111) *du nickel.* Note (*) de M. **Marcel Perdereau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux états d'adsorption ont été mis en évidence. L'état le plus stable correspond à la formation de véritables sulfures bidimensionnels adsorbés.

Nous avons rapporté dans une Note précédente un certain nombre de résultats concernant l'étude structurale de l'adsorption du soufre sur la face (100) du nickel ([1]). Dans la présente Note nous décrirons les résultats d'une étude analogue effectuée sur la face (111) de ce métal avec des techniques expérimentales identiques : diffraction d'électrons de faible énergie et emploi de soufre radioactif.

Sur la face (111) on peut caractériser deux types d'états d'adsorption bien distincts. Dans le premier type le soufre se fixe sur les sites de coordinence maximale du métal et il forme alors des arrangements hexagonaux. Dans le second type le soufre est incorporé dans de véritables sulfures bidimensionnels adsorbés. La formation de ces composés de surface s'opère par insertion d'atomes de nickel entre les atomes de soufre ce qui entraîne une *reconstruction* de la surface du métal. Le passage d'un état d'adsorption en site à un état reconstruit peut s'effectuer par traitement thermique sans apport de soufre. Ce passage est d'autant plus facile que la quantité de soufre fixée est proche de celle qui correspond à la saturation de la surface.

Trois sulfures bidimensionnels adsorbés ont été mis en évidence. Ils se caractérisent tous par des mailles carrées ou pseudo carrées et présentent une faible réactivité vis-à-vis du soufre.

Sur une surface propre (111), mise en présence de sulfure d'hydrogène à température ambiante, on observe successivement les structures correspondant au premier type d'adsorption. Ainsi sous une pression de sulfure d'hydrogène de 1.10^{-8} torr, l'adsorption se manifeste par l'apparition des taches caractéristiques de la structure P 2×2. Si la réaction est poursuivie dans les mêmes conditions la structure $\sqrt{3}.\sqrt{3}$.R 30° apparaît et présente un maximum de netteté après 120 s d'exposition. Par la suite la tache $(h \pm 1/3, k \pm 1/3)$ caractéristique de cette structure s'écarte radialement de la tache (00); ce qui peut s'interpréter comme une contraction, sans changement d'orientation de la maille hexagonale du soufre. Cette contraction s'arrête lorsque la distance soufre-soufre est égale à 3,61 Å; l'arrangement correspond alors à un poids théorique de soufre

TABLEAU I.

Données cristallographiques des sulfures bidimensionnels.

Sulfure bidimensionnel adsorbé.	Sulfure bidimensionnel. I.	II.	III.
Maille.	Carrée $a = 4,81$ Å	Losange $a = 3,67$ Å $\alpha = 86°$	Losange Pseudocarrée $a = 3,50$ Å $\alpha = 90°30'$
Relations d'épitaxie avec le substrat métallique.	Rangées (10) du sulfure à ..3°36' des rangées (10) du métal. Six orientations équiprobables	Rangées (11) du sulfure parallèles aux rangées (10) du métal. Trois orientations équiprobables	Rangées (11) du sulfure parallèles aux rangées (10) du métal. Trois orientations équiprobables
Nombre d'atomes de soufre en coïncidence de site avec le métal	La distance d (21) du sulfure égale la distance d (10) du métal.	1 rangée de soufre sur 8	1 rangée de soufre sur 7
Distance soufre-soufre (Å).......	4,81	3,67	3,50
Distance soufre-nickel (Å)........	2,40	2,48 2,69	2,48 2,46
Recouvrement théorique de la surface (g/cm²).........	23.10^{-9}	40.10^{-9}	43.10^{-9}

adsorbé égal à 47.10^{-9} g/cm². Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale (47 ± 1.10^{-9} g/cm²) du recouvrement à saturation de la face (111). Toutes les structures hexagonales du premier type que nous venons de mentionner peuvent se transformer par chauffage en sulfures bidimensionnels adsorbés; elles perdent alors la symétrie hexagonale du substrat métallique, ne conservant avec ce dernier que des relations d'épitaxie. Dans tous les cas il n'existe après chauffage qu'un seul des trois sulfures bidimensionnels adsorbés; la nature de celui-ci dépend de la quantité globale de soufre fixée. La reconstruction entraîne une diminution de la distance soufre-soufre, ce qui est un argument en faveur de l'insertion d'atomes de nickel entre les atomes de soufre.

Les données cristallographiques des trois sulfures bidimensionnels adsorbés sont résumées dans le tableau I.

On peut remarquer dans ces structures que seul un petit nombre d'atomes de soufre peut être mis en coïncidence avec des sites du métal sous jacent. Les diagrammes de diffraction reconstitués des trois sulfures bidimensionnels adsorbés ainsi que les modèles de structure que nous proposons sont représentés sur le tableau II.

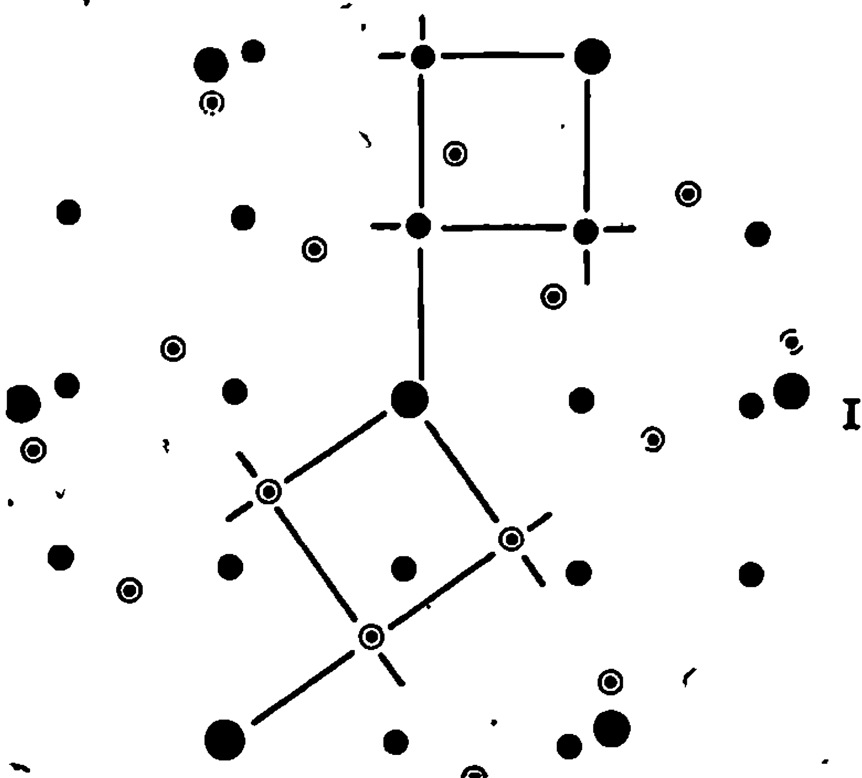
D'une manière générale, les sulfures bidimensionnels adsorbés sur la face (111) du nickel peuvent être considérés comme des arrangements

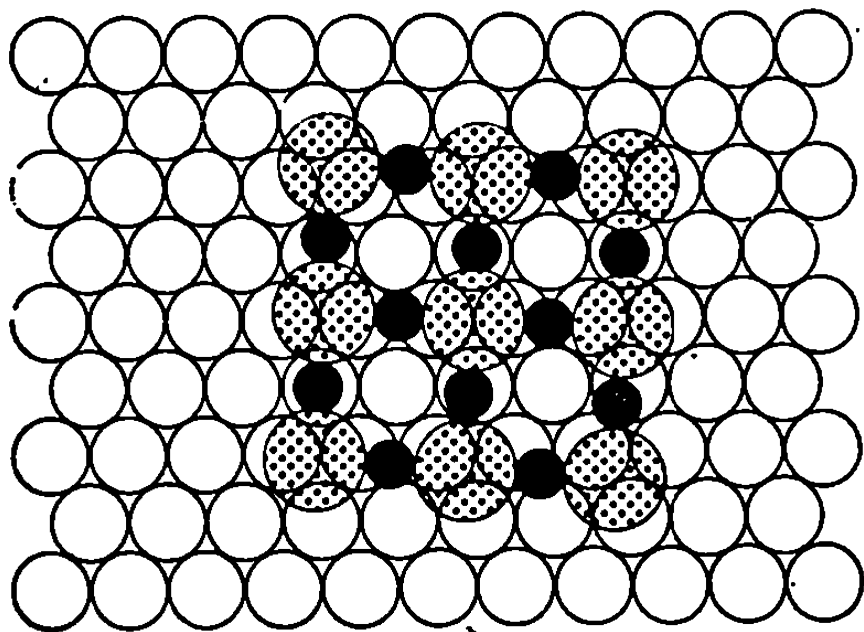
TABLEAU II.

Sulfures bidimensionnels adsorbés.

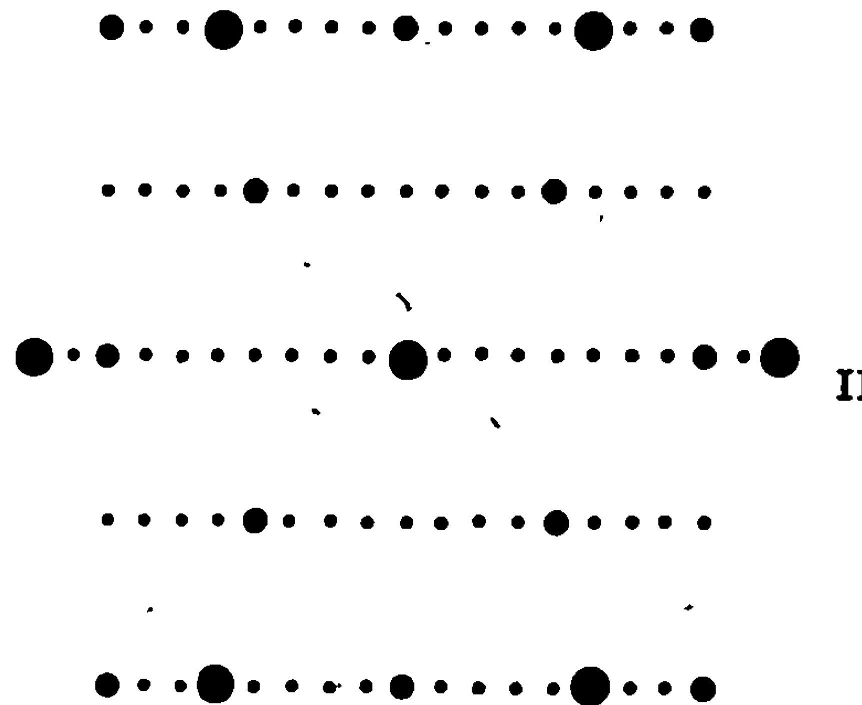
Diagrammes de diffraction reconstitués. Un tiers des orientations possibles est représenté.

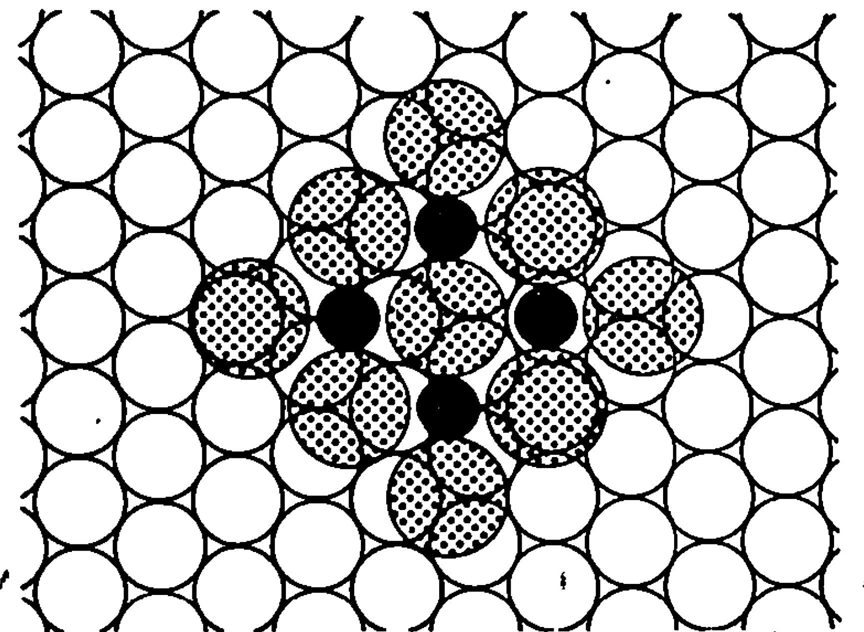
Modèles des structures proposées. Dans le composé les atomes de soufre sont représentés en grisé et les atomes de nickel en noir.



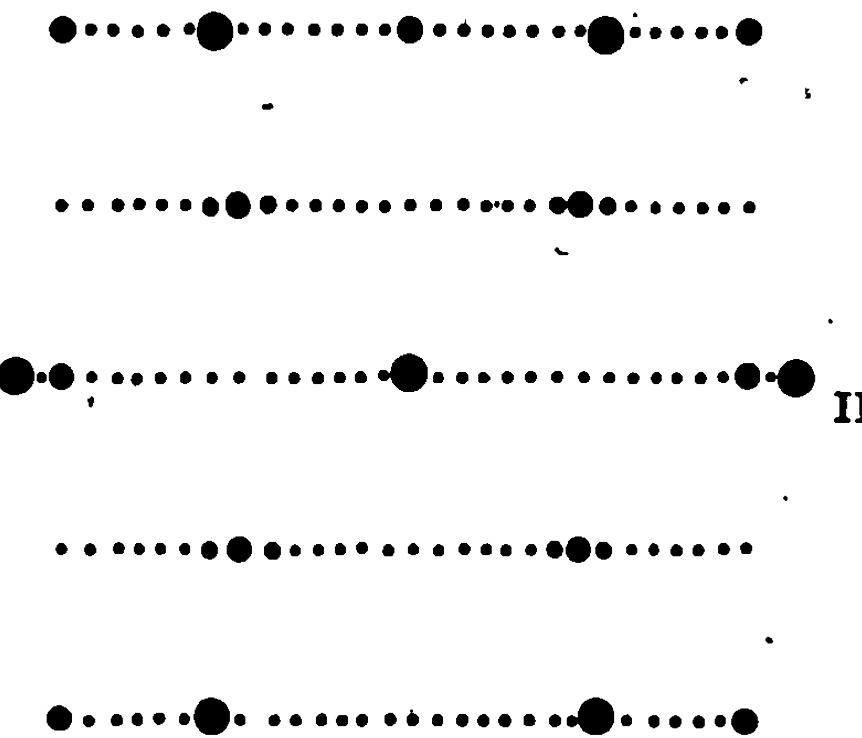


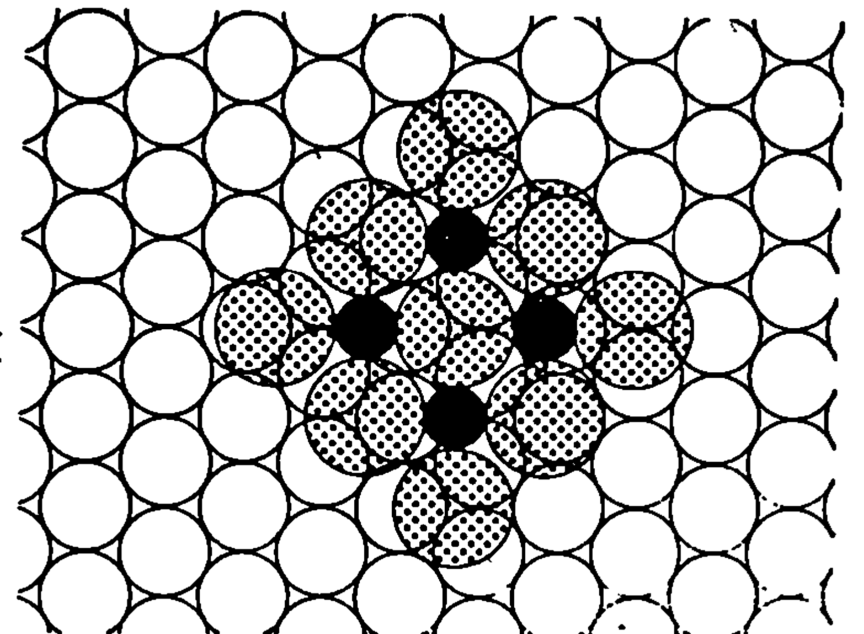
I





II





III

carrés de soufre et de nickel plus ou moins déformés par les contraintes épitaxiques. Ce résultat est confirmé par l'étude de l'adsorption du soufre pour la face (110) de ce métal qui fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 28 octobre 1968.
(1) M. Perdereau, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1107.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymères organisés polystyrène-polyisoprène. Influence de la masse moléculaire et de la composition du copolymère sur les paramètres structuraux.* Note (*) de MM. BERNARD GALLOT, ROGER MAYER et CHARLES SADRON, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des gels mésomorphes à partir de copolymères à deux séquences amorphes (polystyrène-polyisoprène). Nous avons poursuivi cette étude en utilisant comme solvant le toluène (solvant préférentiel de la séquence polystyrène). Nous avons alors obtenu une structure lamellaire. Nous décrirons celle-ci dans cette Note et étudierons l'influence sur ses paramètres structuraux de la concentration en solvant, de la composition du copolymère et de sa masse moléculaire.

COPOLYMÈRES ÉTUDIÉS. — Nous avons effectué les polymérisations à 25°C, dans le toluène (milieu non polaire) avec le butyllithium secondaire comme promoteur. Nous avons utilisé des appareils en verre, munis de joints fragiles, et scellés sous vide poussé. Nous avons opéré de manière à obtenir des échantillons possédant une séquence polystyrène de masse constante M_A et une séquence polyisoprène de masse croissante M_B.

TABLEAU I.

Cop.	M.	M_A.	τ.
821	31 000	23 000	0,258
822	40 500	23 000	0,432
823	44 000	23 000	0,477
824	51 000	23 000	0,549

Les caractéristiques des échantillons utilisés sont rassemblées dans le tableau I où M_A et M représentent respectivement les masses moléculaires moyennes en poids (mesurées par diffusion de la lumière) de la séquence polystyrène et du copolymère; $\tau = M_B/M$ représente le pourcentage de polyisoprène dans le copolymère. Par chromatographie sur gel nous avons contrôlé l'homogénéité des produits et par résonance magnétique nucléaire nous avons déterminé la microstructure de la séquence polyisoprène (92 % de configuration 1,4 *cis* et 8 % de configuration 3,4).

STRUCTURE LAMELLAIRE DES GELS DE COPOLYMÈRE. — La diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg nous a permis d'établir que les systèmes polystyrène-polyisoprène/toluène ne présentent qu'une seule phase mésomorphe dont la structure est lamellaire et dont le domaine d'existence s'étend de 2 à 40 % de toluène.

Cette structure lamellaire consiste en un empilement périodique de feuillets plans, indéfinis, parallèles et équidistants; chaque feuillet est constitué par la superposition de deux couches : l'une formée par les

séquences de polyisoprène, l'autre par les séquences de polystyrène; le toluène se localise dans la couche contenant les séquences de polystyrène pour lesquelles il manifeste une plus grande affinité.

Les paramètres caractéristiques de la structure lamellaire sont : l'épaisseur totale d des feuillets, les épaisseurs d_B et d_A des couches de séquences

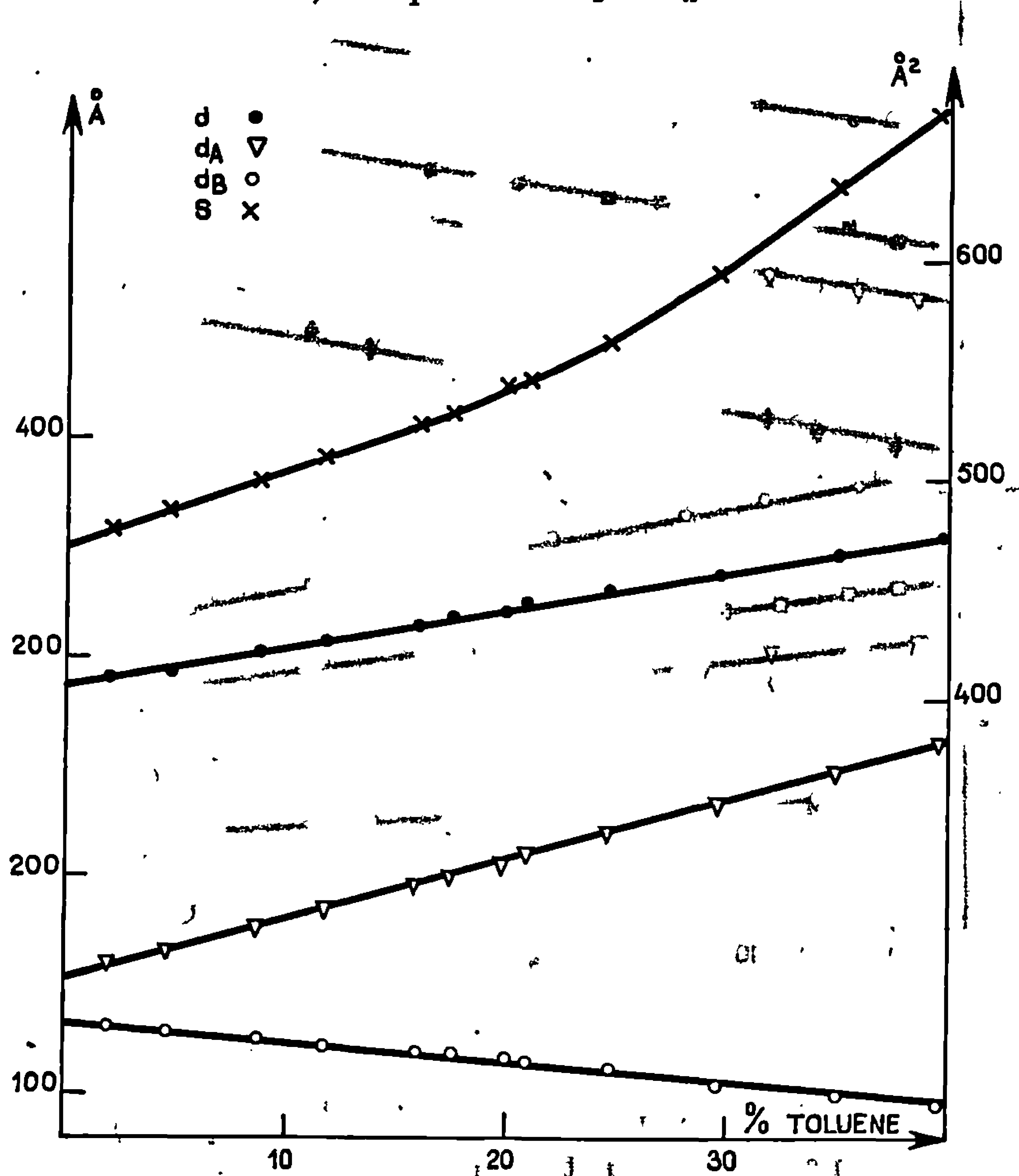


Fig. 1.

insolubles et de séquences en solution et la surface S dont dispose en moyenne une chaîne macromoléculaire dans le plan de séparation des couches soluble et insoluble.

Influence de la concentration sur les paramètres structuraux. — L'étude de la variation des paramètres structuraux du gel en fonction de la concentration en solvant montre que, pour chacun des quatre copolymères étudiés :

1° l'épaisseur totale d du feuillet croît linéairement avec la concentration en toluène;

2° l'épaisseur d_B du feuillet de la séquence insoluble (polyisoprène) décroît linéairement quand la concentration en toluène croît;

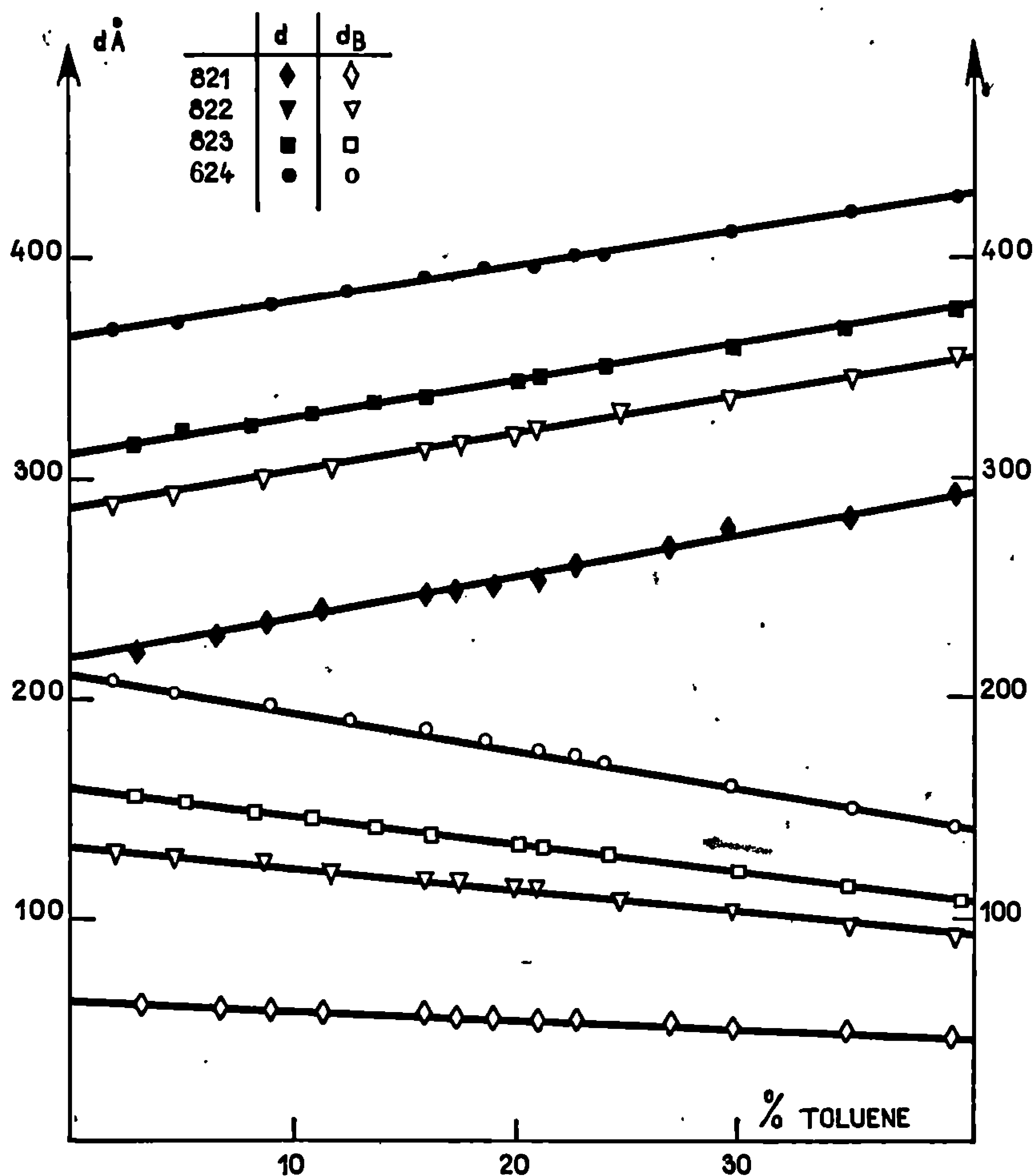


Fig. 2.

3° l'épaisseur d_A de la séquence en solution (polystyrène) croît linéairement avec la concentration en toluène;

4° la surface S croît avec la concentration en toluène.

Le tableau II résume les valeurs obtenues, et la figure 1 illustre le cas du copolymère 822.

TABLEAU II.

Cop.	% toluène.	d(Å).	d_B(Å).	d_A(Å).	S(Å²).
821	2	220	63	157	468
	40	293	47	246	615
822	2	290	132	158	477
	40	355	94	261	673
823	2	316	158	158	479
	40	378	110	268	690
824	2	367	208	159	482
	40	428	142	286	704

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU COPOLYMÈRE SUR LES PARAMÈTRES STRUCTURAUX. — Si l'on considère l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la masse moléculaire totale du copolymère (ou de la masse de la séquence polyisoprène, ou du rapport τ, ce qui revient au même

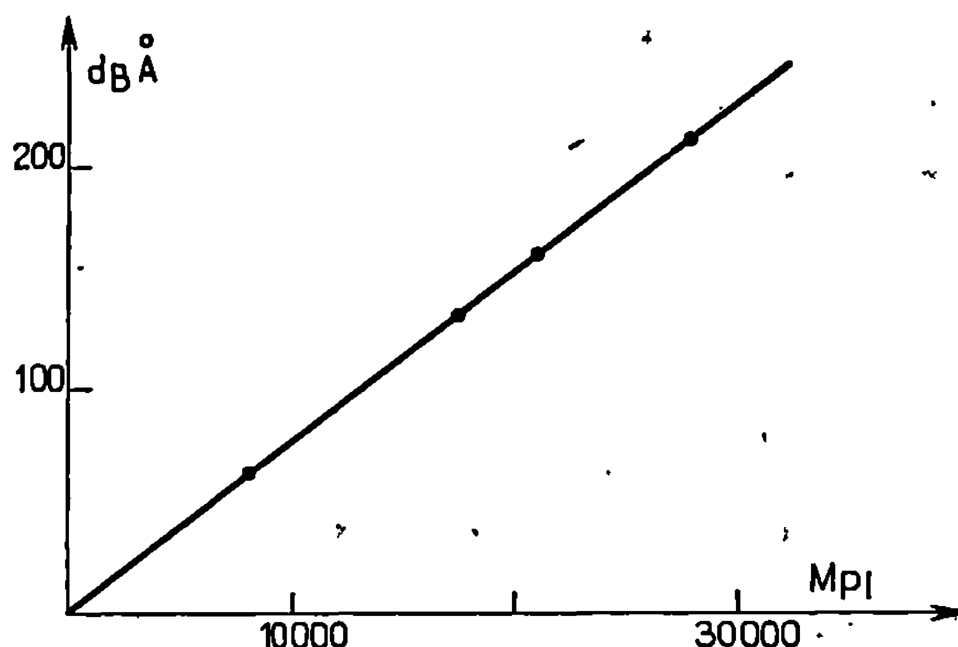


Fig. 3.

puisque la séquence polystyrène est identique dans les quatre copolymères), on constate que (*fig.* 2 et tableau II) :

1° l'épaisseur totale d du feuillet, l'épaisseur d_B du feuillet de polyisoprène et la surface spécifique S augmentent avec la masse M du copolymère, la masse M_B de la séquence polyisoprène et le pourcentage τ de polyisoprène;

2° la variation de d_A, d_B et S avec la concentration est d'autant plus grande que M (ou M_B ou τ) sont plus grands;

3° l'augmentation de d avec la concentration est d'autant plus faible que M (ou M_B ou τ) sont plus élevés;

4° l'épaisseur d_B (extrapolée à concentration nulle en toluène) du feuillet de la séquence polyisoprène croît linéairement avec la masse de la séquence polyisoprène (*fig.* 3).

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) B. GALLOT, R. MAYER et CH. SADRON, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 42.

(*Centre de Biophysique moléculaire, C. N. R. S., La Source, 45-Orléans, Loiret.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des polyphénylacétylènes obtenus par amorçage au moyen des sels de rhodium* (1). Note (*) de Mme **Françoise Tripier**, MM. **Bernard François**, **Victor Sinn** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse chimique des polyphénylacétylènes obtenus sous l'action des sels de rhodium révèle la présence du solvant et de l'anion du promoteur. Le métal, par contre, en est absent.

La répartition des masses moléculaires a été déterminée après fractionnement à l'aide de la chromatographie sur gel de polystyrolène.

La résistivité du produit à 25°C est de 10^{16} Ω.cm, l'énergie d'activation thermique de 0,78 eV.

Deux Notes précédentes [(2), (3)] se rapportent aux caractères cinétiques de la polymérisation du phénylacétylène, provoquée par le chlorure et le nitrate de rhodium dans différents solvants. Notre objet est maintenant l'étude des produits obtenus à partir du même monomère et du chlorure de rhodium, dans un mélange à parties égales de benzène et d'alcool.

La réaction s'effectue dans un autoclave thermostaté à 40°C, les proportions de réactifs étant pour 55 cm^3 de phénylacétylène (2,89 mole/l), 55 cm^3 de chacun des solvants et 0,207 g de chlorure de rhodium hydraté ($4,44.10^{-3}$ mole/l).

On verse le tout, au bout de 6 jours, dans un excès de méthanol contenant 1 % d'ammoniaque à 25° Baumé, lequel forme un complexe inactif avec le catalyseur restant en solution, $[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$. De cette façon on sépare deux polymères :

(A) insoluble dans le méthanol : Rdt 35 % du monomère;

(B) soluble dans le méthanol : Rdt 6 % du monomère.

1. Analyses chimiques. — Le polymère (A) est purifié par une suite de dissolutions dans le benzène, et de précipitations dans un excès de méthanol. Il est ensuite séché longuement à 35°C sous un vide d'environ 10^{-3} mm de mercure. Les analyses élémentaires donnent les résultats suivants :

$(C_8H_6)_n$, calculé %, H 5,88; C 94,04; trouvé %, H 6,05; C 93,34; Cl 0,17 ; O 0,35.

La présence de chlore dans le polymère est en faveur d'une fixation de l'anion du catalyseur.

Un polyphénylacétylène préparé avec une quantité 10 fois supérieure de chlorure de rhodium renferme alors 0,48 % de chlore. Si le promoteur utilisé est le nitrate de rhodium, le polymère (A) contient un pourcentage d'azote compris entre 0,24 et 0,31 %.

La faible proportion d'oxygène provient sans doute de l'alcool employé comme solvant lors de la polymérisation. En effet, si cette dernière est

effectuée dans le diméthylformamide, le polymère contient (0,78 %) de l'azote (1,86 %) et de l'oxygène (2,5 %); il contient du soufre (0,78 %), si l'on opère en présence de diméthylsulfoxyde.

Étant donné les précautions prises au cours de la purification du produit, il semble probable que ces hétéroatomes ne proviennent pas de molécules simplement adsorbées, mais qu'ils sont liés par covalence à la chaîne de polyphénylacétylène, ce qui signifie que les molécules de solvant coordinées au rhodium sont intervenues au cours de l'amorçage ou de la terminaison, concurremment à l'anion du promoteur.

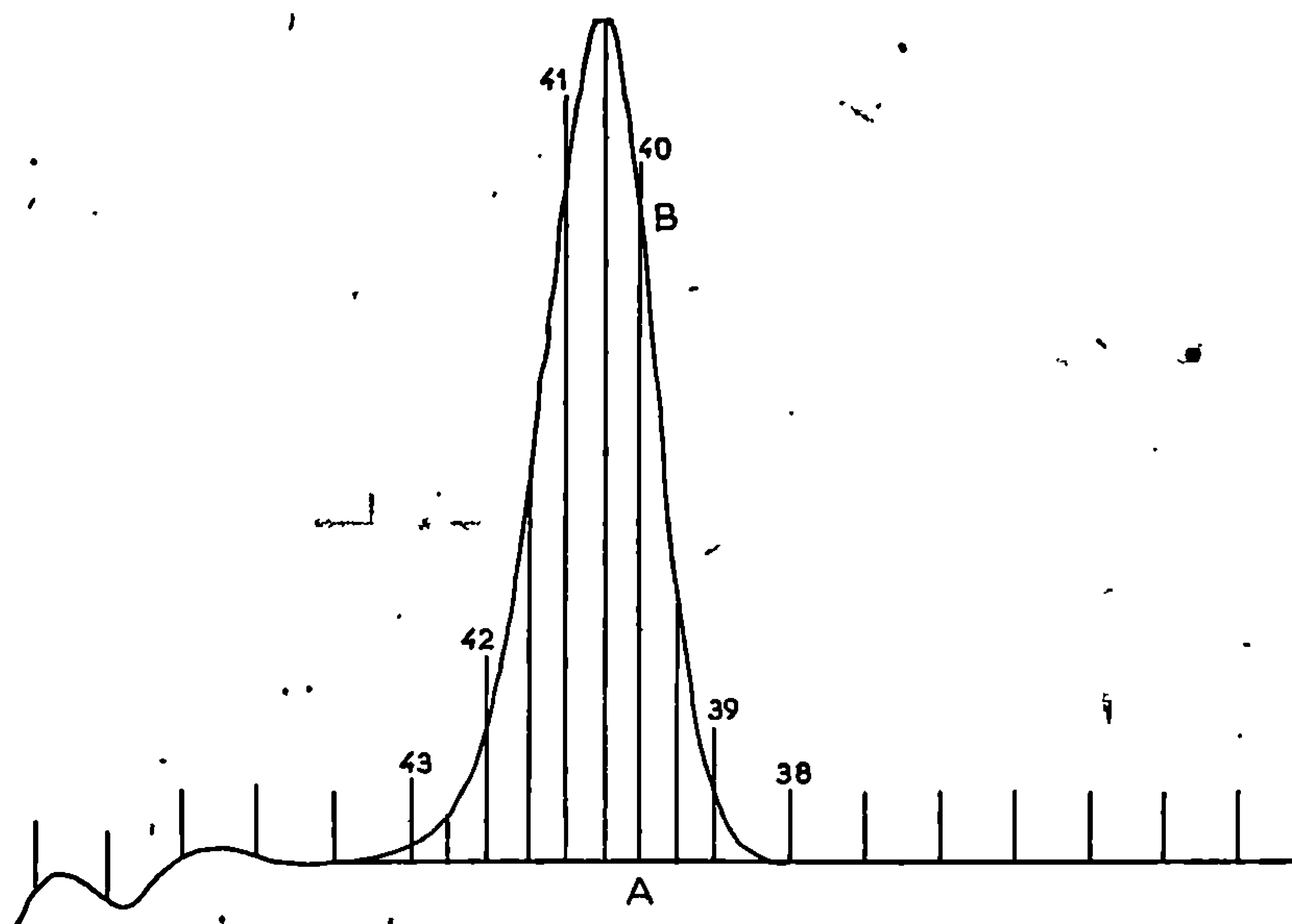


Fig. 1. — Dépouillement du spectre GPC d'une fraction (F_5).

D'autre part, nous n'avons pu déceler la présence de rhodium. Pour cela le produit est calciné sous oxygène, pendant 1 h 30 mn à une température de 800°C, selon les méthodes de Wöhler et Müller ([4]), et de Lunde ([5]). Le métal, s'il avait été présent, aurait donné un résidu d'oxyde Rh_2O_3.

2. Étude de la répartition des masses moléculaires. — Le polymère (A) a été fractionné par la technique usuelle de précipitation, en employant le benzène comme solvant et le méthanol comme précipitant. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, où γ représente le rapport du volume de l'alcool au volume total de la solution.

On obtient neuf fractions, dont les pourcentages respectifs sont consignés, en regard des valeurs correspondantes de γ.

Les masses moléculaires moyennes en nombre de quatre fractions ont été déterminées par tonométrie, au moyen d'un appareil « Mechrolab », modèle 301 A, ce qui nous a permis d'étalonner l'appareil de chromatographie sur gel de polystyrolène (G. P. C.).

L'étude par G. P. C. des différentes fractions a été poursuivie en solution dans le tétrahydrofuranne.

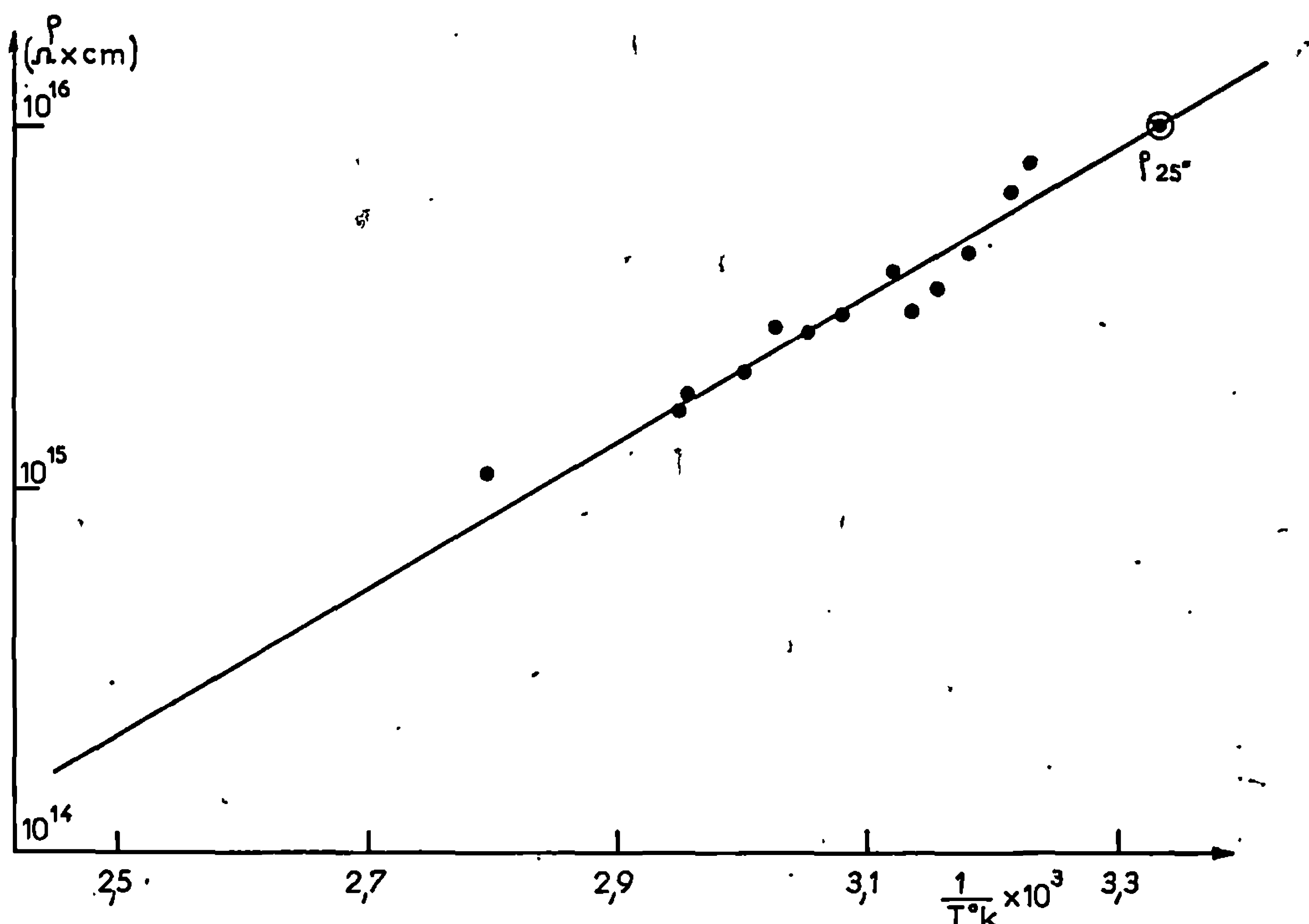


Fig. 2. — Résistivité du polyphénylacétylène.

Cette technique permet de calculer les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre. A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure 1 la courbe de répartition obtenue pour la fraction F_5.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

N° de la fraction.	γ.	% en poids.	$\overline{M}_w$ (G. P. C.).	$\overline{M}_n$ (G. P. C.).	$\frac{M_w}{M_n}$.
F_1	0,68	11	–	–	–
F_2	0,775	10	–	–	–
F_3	0,82	10	19 800	9 900	1,9
F_4	0,85	20	12 700	7 200	1,7
F_5	0,886	10	7 900	5 200	1,5
F_6	0,91	14	5 200	3 500	1,4
F_7	0,935	11	4 600	3 200	1,4
F_8	0,956	2	3 700	2 600	1,4
F_9	0,965	12	3 300	2 200	1,5

Ils témoignent de la grande polydispersité du polymère brut. Elle est due à l'importance du phénomène de transfert dans ce type de catalyse.

Le polymère (B), soluble dans l'alcool, a une masse moléculaire $\overline{M}_n = 330$. Il est donc constitué en majeure partie par un trimère du phénylacétylène.

Le spectre d'absorption infrarouge de ce produit ne comporte aucune bande correspondant à un phényle trisubstitué. Il ne s'agit donc pas du trimère cyclique, le triphényl-1.3.5 benzène dont la formation a été

signalée par d'autres auteurs [(6), (7), (8)] lorsque l'on emploie divers promoteurs radicalaires ou cationiques.

3. Propriétés électriques. — On sait que les polymères comportant des doubles liaisons conjuguées sont susceptibles d'avoir un comportement de semi-conducteurs. Leur conductivité σ à l'état solide varie avec la température en suivant la loi

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{-\frac{\Delta E}{KT}},$$

ΔE étant l'énergie d'activation thermique de la conductivité, K la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Nous avons effectué les mesures de conductivité sur le polymère (A), mis sous la forme de pastilles par compression sous vide, sous une pression de 10 t/cm². L'appareil de mesure utilisé a été mis au point et décrit par J. P. Roth (9). Les résultats sont représentés sur la figure 2.

Le logarithme de la résistivité varie de façon linéaire avec l'inverse de la température et la pente de cette droite nous a permis de calculer une énergie d'activation de 0,78 eV.

La résistivité à 25°C est d'environ $10^{16}\,\Omega$.cm.

Cette valeur est comparable à celle qui a été obtenue par Okamoto et coll. (10) sur des polyphénylacétylènes préparés par voie thermique et situe ces produits à la limite des conducteurs et des isolants.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) Ph. Teyssié, F. Tripier, A. Isfendiyaroglu, B. François, V. Sinn et J. Parrod, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 997.

(3) F. Tripier, B. François, V. Sinn et J. Parrod, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1017.

(4) L. Wöhler et W. Müller, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 149, 1925, p. 125.

(5) G. Lunde, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 163, 1927, p. 345.

(6) P. S. Shantarovitch et I. A. Shlyapnikova, *Vysokomol. Soedin*, 3, 1961, p. 1495.

(7) K. Higashiura, S. Yokomichi et M. Oiwa, *J. Chem. Soc.*, Japon, 66, 1963, p. 379.

(8) B. E. Lee et A. M. North, *Makromol. Chem.*, 79, 1964, p. 135.

(9) J. P. Roth, P. Rempp et J. Parrod, *J. Polymer Sci.*, C-4, 1963, p. 1347.

(10) Y. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicius, H. Hellman et W. Brenner, *Chem. and Ind.*, 1961, p. 2004.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault,* 67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude du système stilbite-eau. Analogie cristallographique avec le système heulandite-eau.* Note (*) de Mme **Marie-Hélène Simonot-Grange**, MM. **André Cointot** et **Jean Cruchaudet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le volume accessible à la phase gazeuse a été évalué à partir de la théorie de l'adsorption potentielle développée par Dubinin et coll. Lors de la déshydratation, la stilbite passe du réseau monoclinique au réseau orthorhombique par une transformation topotactique irréversible lorsque le degré d'hydratation est voisin de 2 moles d'eau.

Par analogie avec le système heulandite-eau [(1), (2)], nous avons entrepris l'étude du système stilbite-eau. En effet, ces deux aluminosilicates monocliniques, pseudo-orthorhombiques, ont une charpente zéolitique de même constitution chimique : $CaAl_2Si_7O_{18}$, mais alors que la heulandite possède dans ses canaux 6 mol d'eau, la stilbite en possède une de plus.

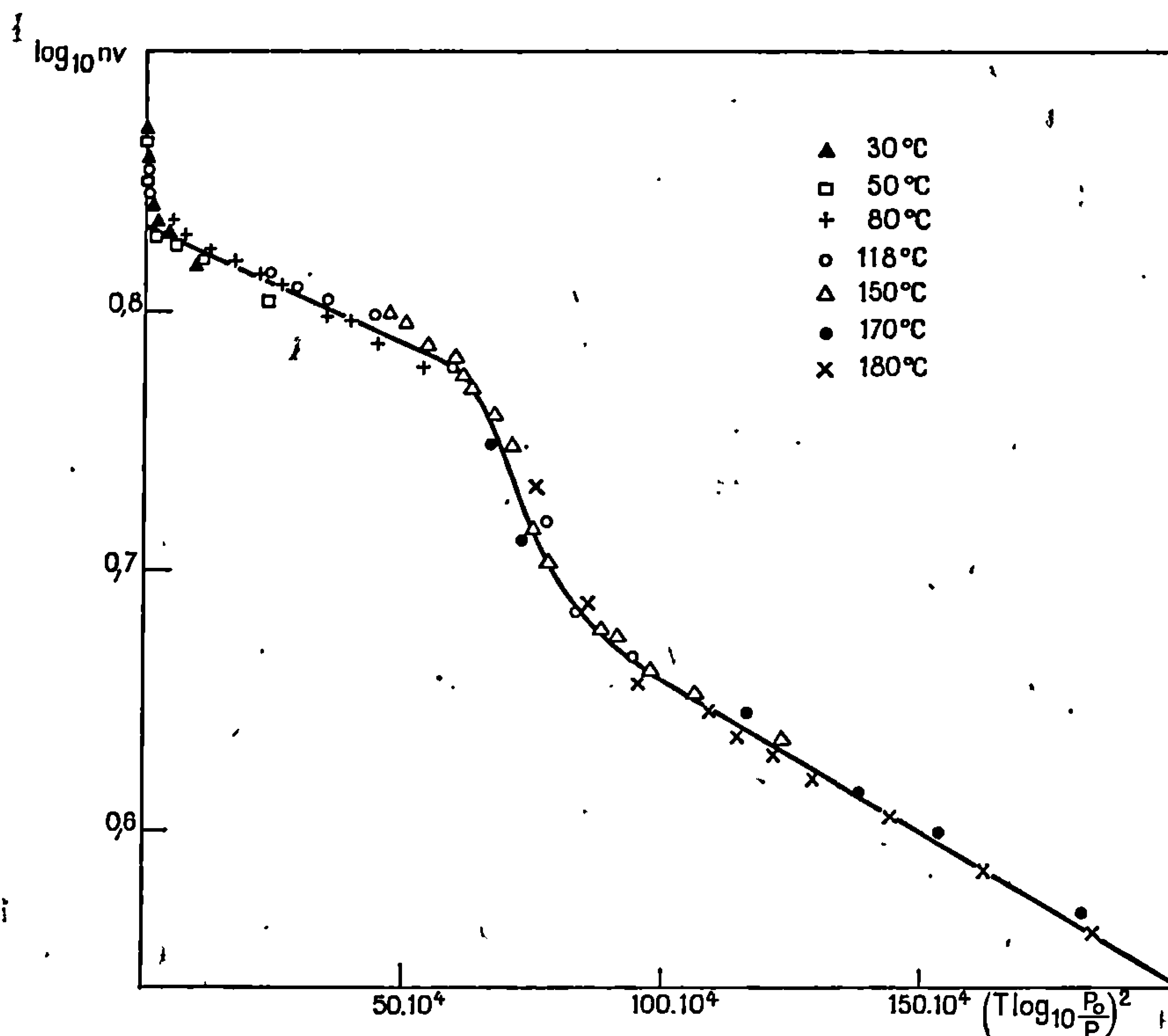
Étude physicochimique du système stilbite-eau. — Une étude ultérieure (3) par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle, sous pression de vapeur d'eau contrôlée, nous a montré que les 7 mol d'eau ne sont pas uniformément liées au réseau cristallin. La courbe isobare, $n = f(T)$, n étant le degré d'hydratation exprimé en nombre de moles d'eau par mole de stilbite, enregistrée par montée et descente lente et linéaire de température, montre deux changements de pente, entre les degrés d'hydratation 6 et 4,5 H_2O, parfaitement réversibles à condition de ne pas déshydrater le produit au-delà de 3 H_2O. Le changement de pente le plus important est celui situé entre 5,5 et 4,5 H_2O.

Dans les mêmes conditions, un thermogramme isobare d'analyse thermique différentielle, effectué par montée linéaire de température, montre la présence de trois effets endothermiques, dont le plus important se situe entre 5,5 et 4,5 H_2O. Par réhydratation, en descente de température, on enregistre trois pics exothermiques qui ont la particularité de se superposer aux pics endothermiques. Nous avons expliqué ce phénomène par la divariance du système stilbite-eau (3).

Si la déshydratation est poussée au-delà de 3 H_2O, les accidents dans la courbe isobare $n = f(T)$ et les pics enregistrés par analyse thermique différentielle au cours de nouveaux cycles réhydratation-déshydratation disparaissent.

Notre étude actuelle, basée sur la théorie de l'adsorption potentielle de Polanyi, reprise et développée par Dubinin et coll. (4) dans le cas de

substances microporeuses, nous a conduits, à partir du réseau d'isothermes, aux tracés des courbes, représentant l'enthalpie libre ΔG du système, $H_2O_{adsorbé} \rightleftharpoons H_2O_{gaz}$ en fonction du volume de la phase adsorbée $n\nu$ (n, nombre de moles d'eau fixées ; ν, volume molaire de l'eau à l'état liquide). On constate que les transformées de ces courbes dans le diagramme $\log n\nu = f\{[T \log(P_0/P)]^2\}$ se superposent parfaitement quelle que soit



la température. A partir de cette courbe unique, il est possible de déterminer les volumes W_0 des pores occupés par la phase adsorbée dans le domaine d'hydratation $7\,H_2O$-$3\,H_2O$. Nos premiers résultats conduisent aux conclusions suivantes :

1° Pour une quantité adsorbée donnée $n\nu$ la condition d'invariance du potentiel chimique ΔG en fonction de la température est vérifiée.

2° La transformée $\log n\nu = f\{[T \log(P_0/P)]^2\}$ présente un changement de pente entre les points correspondant aux degrés d'hydratation $5{,}5\,H_2O$ et $4{,}5\,H_2O$ (*fig.* 1). Cet accident correspond au changement de pente des courbes isobare et isotherme, et à l'effet thermique signalé précédemment.

3° Les volumes maximaux W_0 occupés par la phase gazeuse entre les degrés d'hydratation 7 et $5{,}5\,H_2O$ et pour les degrés d'hydratation inférieurs à $4{,}5\,H_2O$, sont respectivement égaux à 123 et 107 $cm^3 . M^{-1}$. (La quantité molaire envisagée est ici $CaAl_2Si_7O_{18}, 7\,H_2O$, c'est-à-dire 1/8 de la cellule élémentaire.)

Par un calcul géométrique à partir des paramètres cristallins, le volume total des pores de la charpente initiale est évalué à 128 $cm^3.M^{-1}$ ([5]). Il semble donc qu'à la saturation, l'eau occupe la totalité du volume intracristallin. Le changement de pente, qui se produit entre les degrés d'hydration, 5,5 H_2O et 4,5 H_2O devrait s'expliquer par un changement de la structure cristalline, avec contraction du réseau.

Étude cristallographique. — Pour les degrés d'hydratation supérieurs à 2 H_2O, nous n'avons pas pu mettre en évidence de changement dans le réseau cristallin. En effet, les échanges entre la charpente zéolitique et la vapeur d'eau sont instantanés et parfaitement réversibles. Ainsi, tout échantillon sorti de la balance se réhydrate immédiatement.

Tableau.

Stilbite monoclinique.

$a = 13{,}63$ Å, $b = 18{,}17$ Å,
$c = 17{,}62$ Å, $\beta = 92°$,
$Z = 8$.

$\frac{I}{I_0}$.	d (Å). Obs.	d (Å). Calc.	h, k, l.
100	9,17	9,15 9,09	1 1 1 0 2 0
3	6,37	6,38	2 1 0
3	5,43	5,45	2 2 0
6	5,31	5,30	1 3 $\bar{1}$
15	4,65	4,66	1 3 2
10	4,56	4,58 4,54	2 2 2 0 4 0 3 0 0
3	4,47	4,41 4,53	3 1 0 2 3 0
7	4,29	4,31	3 1 $\bar{1}$
64	4,066	4,061	3 2 0
10	4,015	3,994	3 1 $\bar{2}$
7	3,735	3,755	2 0 $\bar{4}$
4	3,490	3,498	2 4 $\bar{2}$
8	3,386	3,403	4 0 0
11	3,186	3,188	4 2 0
3	3,112	3,126	3 3 3
53	3,027	3,030	0 6 0

Métastilbite orthorhombique.

$a = 13{,}22$ Å, $b = 17{,}68$ Å,
$c = 15{,}54$ Å, $Z = 8$.

$\frac{I}{I_0}$.	d (Å). Obs.	d (Å). Calc.	h, k, l.
100	8,80	8,84 8,75	0 2 0 1 1 1
7	5,60	5,52	0 3 1
13	5,09	5,09	1 3 1
4	4,34	4,38	2 2 2
5	4,13	4,12	3 1 1
13	4,25	4,24 4,25	3 0 1 0 4 1
47	3,944	3,944	3 2 0
23	3,782	3,794	0 1 4
7	3,647	3,648	1 1 4
7	3,361	3,350	2 0 4
5	3,295	3,305	4 0 0
7	3,157	3,152	1 3 4
13	3,093	3,096	4 2 0
6	3,046	3,041	4 0 2
23	2,947	2,947	0 6 0
14	2,919	2,918	3 3 3

Ce travail doit être repris en utilisant une technique de rayons X spécialement adaptée à l'étude en continu des phases hydratées.

Par contre, comme dans le cas de la heulandite, si l'on déshydrate la stilbite au-delà de 2 H_2O, une transformation irréversible de la structure se produit. Le minéral passe d'un réseau pseudo-orthorhombique à un réseau orthorhombique par contraction des axes du réseau initial. Les

paramètres absolus de la maille ont été déterminés ainsi que les plans h, k, l (tableau). Puisque les plans principaux du réseau initial se conservent, il est légitime d'admettre que la transformation est de type topotactique.

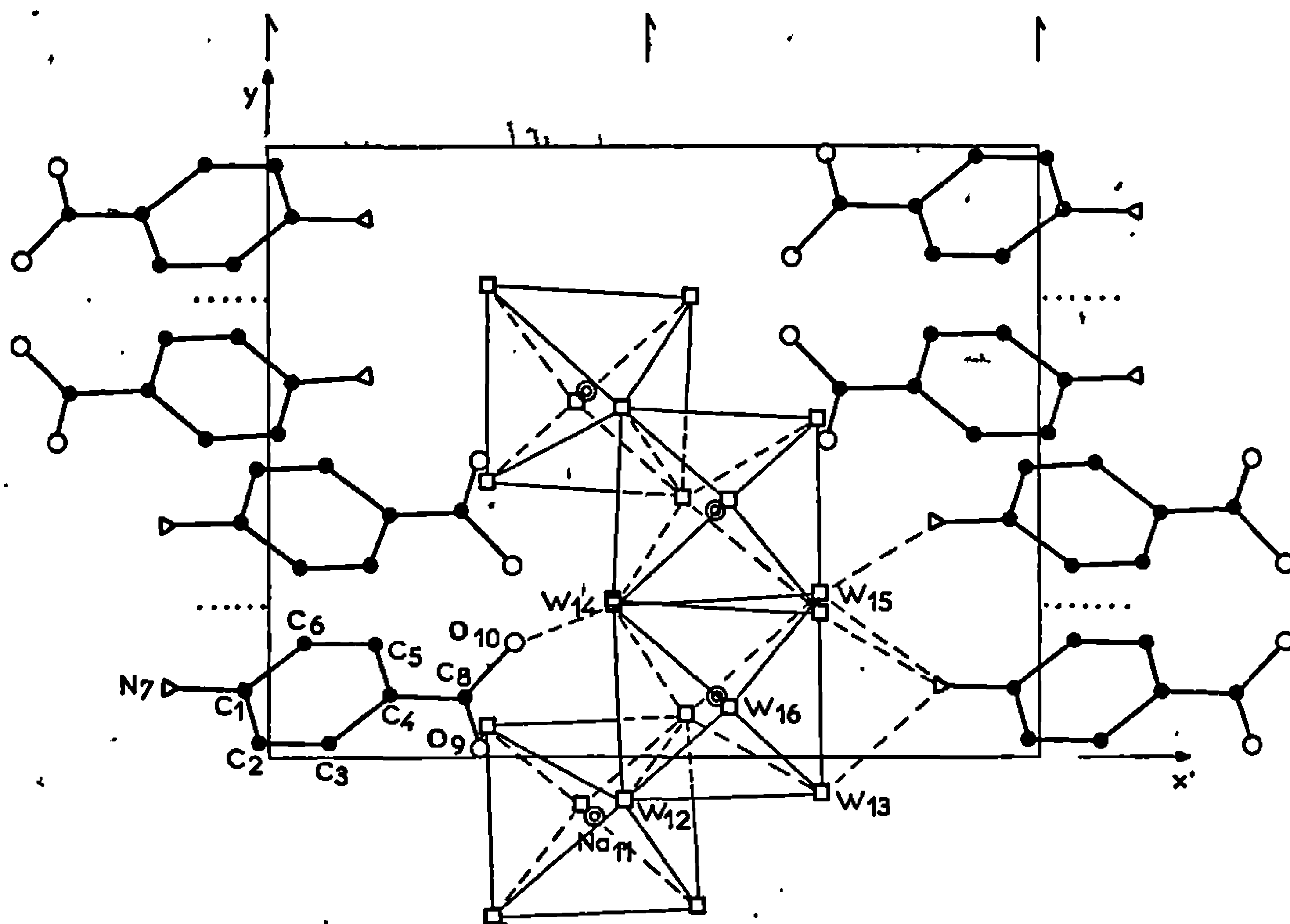
(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) M. H. Simonot-Grange, G. Watelle-Marion et A. Cointot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1968, p. 2747.
(2) M. H. Simonot-Grange et A. Cointot, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) M. H. Grange, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3277.
(4) M. M. Dubinin et E. D. Zaverina, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 72, 1950, p. 319.
(5) A. V. Kiselev et A. A. Lopatkin, *Kinet i Kataliz S. S. S. R.*, 4, n° 5, 1963, p. 786.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du sel de sodium de l'acide para-amino-benzoïque* (P. A. B. Na). Note (*) de M[lle] **Gloria Salas Ciminago**, présentée par M. Jean Wyart.

Des cristaux monocliniques et très efflorescents du para-amino-benzoate de sodium ($C_7NO_2H_6Na.5H_2O$) ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du produit dans un mélange eau-alcool éthylique.



Les paramètres cristallins sont les suivants :

$a = 14,10 \pm 0,04$ Å, $b = 10,65 \pm 0,04$ Å, $c = 8,52 \pm 0,04$ Å, $\beta = 105° \pm 30'$.

Nombre de molécules par maille : 4. Groupe de symétrie : $P\,2_1/c$. Densité calculée : 1,28.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées par méthode comparative (avec une échelle étalon) sur des rétigrammes de De Jong.

La recherche de la structure a été conduite à partir des sections de densités électroniques, effectuées avec 310 réflexions dont les signes des facteurs de structure normalisés ont été déterminés par la méthode d'addition symbolique en appliquant la relation de Sayre :

$$sE \sim s \sum_k E_k E_{h-k}.$$

Au départ nous avons affecté le signe (+) et les signes symboliques *a* et *b* aux réflexions :

h, *k*, *l*.	|E|.	Classe.	Signe.
$\bar{9}$ 5 3	2,72	*u u u*	+
3 4 7	3,62	*u g u*	+
1 7 4	2,69	*u u g*	+
0 12 1	4,28	*g g u*	*a*
$\bar{8}$ 6 4	2,64	*g g g*	*b*

L'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients indépendants isotropes de Debye-Waller a été effectué sur ordinateur « I. B. M.-1620 » en employant 1497 réflexions indépendantes observées.

Le facteur de reliabilité est R = 0,126 avec les paramètres atomiques suivants :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B (Å²).
C_1	—0,0325	0,1107	0,3592	1,947
C_2	—0,0137	0,0256	0,2406	2,074
C_3	0,0806	0,0219	0,2157	2,104
C_4	0,1558	0,1018	0,2940	1,865
C_5	0,1368	0,1851	0,4133	1,940
C_6	0,0435	0,1883	0,4424	1,961
N_7	—0,1277	0,1166	0,3832	2,366
C_8	0,2564	0,1013	0,2608	1,927
O_9	0,2735	0,0153	0,1676	2,684
O_{10}	0,3184	0,1866	0,3192	2,832
Na_{11}	0,4213	—0,0988	—0,1527	2,199
W_{12}	0,4573	—0,0708	0,1366	2,392
W_{13}	0,7163	—0,0481	0,1581	2,773
W_{14}	0,4467	0,2482	0,1337	2,468
W_{15}	0,7126	0,2695	0,1969	4,686
W_{16}	0,5950	0,0838	0,4375	6,268

La figure montre la projection de la structure sur le plan $x'Oy$.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(*Laboratoires de Cristallographie des Facultés des Sciences et de Pharmacie de Bordeaux, associés au C. N. R. S. n° 6,* 351, *cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Utilisation des deutons de* 630 keV *pour la détermination simultanée du carbone et de l'oxygène présents à la surface d'échantillons métalliques.* Note (*) de MM. **Jean-Noël Barrandon, Jean-Luc Debrun, Marc Cuypers, Lino Quaglia** et **Guy Robaye**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les réactions nucléaires ^{16}O (D, p_1) $^{17}O^*$ (*a*), ^{12}C (D, *p*) ^{13}C (*b*) et ^{12}C (D, *n*) $^{13}N^*$ (*c*) nous ont permis de déterminer les quantités de carbone et d'oxygène présents à la surface d'échantillons métalliques. Nos résultats montrent quantitativement dans quelle proportion l'oxygène et le carbone adsorbés en surface peuvent devenir une cause d'erreur dans le dosage de très faibles teneurs de ces éléments par combustion et fusion réductrice.

Nous avons employé les deutons de faible énergie, car ils permettent de mesurer uniquement l'oxygène [(1), (2)] et le carbone (2) de la surface des échantillons. En effet, ces particules ne pénètrent que de quelques microns dans les métaux, et la section efficace des réactions nucléaires qu'elles provoquent, décroît très fortement au fur et à mesure de leur pénétration.

Le nombre d'atomes de carbone et d'oxygène par unité de surface est déterminé en utilisant les réactions *a* et *b*, par la mesure des protons émis à 156° dans un angle solide égal à 10^{-2} srd et la connaissance des sections efficaces ($d\sigma/d\Omega$ est égal à 1,85 et 1 mbarn/srd à 156° respectivement pour les réactions *a* et *b*).

Pendant la même irradiation, la réaction *c* produit $^{13}N^*$ de période 10 mn. La teneur en carbone peut donc être également déterminée après irradiation en comparant la radioactivité en $^{13}N^*$ de l'échantillon à celle d'un étalon de graphite; nous utilisons alors la fonction d'excitation $[\sigma = f(E_D)]$ de la réaction *c* (3). La première méthode de dosage (réactions *a* et *b*) permet de distinguer les atomes adsorbés en surface de ceux qui sont dans la masse de l'échantillon. En effet, s'il y a une proportion importante d'oxygène et de carbone dans le métal, les pics du spectre des protons s'élargissent du côté des basses énergies. La réaction *c* ne permet pas de savoir si le carbone est uniquement en surface. « L'épaisseur équivalente » pour ce dosage est de 93 keV ($\simeq 1\ \mu$ dans l'aluminium) pour des deutons de 630 keV. Le calcul montre que 15.10^{-6} de carbone présent uniformément dans la masse d'un métal, donnent une erreur inférieure au pour-cent sur la mesure d'une quantité de l'ordre de 1 $\mu g/cm^2$ de cet élément.

Nos expériences ont été réalisées sur des échantillons dont les teneurs en carbone et en oxygène étaient de l'ordre de 1.10^{-6} et même inférieures. Nous n'avons donc pas observé d'élargissement des pics de protons.

Les résultats des dosages réalisés par ces deux méthodes de mesure du carbone, sur le même échantillon et par la même irradiation, concordent à 2 % près.

TABLEAU I.

Dosages de carbone et d'oxygène en surface.

	Al (**).	Cr (*).	Ni (*).	Ni (**).	Fe (*).	Fe (**).
Carbone ($\mu g/cm^2$)	0,18	0,24	0,07	0,48	0,5	0,8
Oxygène ($\mu g/cm^2$) ...	0,48	0,33	0,04	0,4	0,7	2

(*) Décapés juste avant l'irradiation (10 à 30 mn).
(**) Décapés 10 à 15 jours avant l'irradiation.

Dans le tableau I nous présentons les valeurs moyennes de quelques dosages effectués sur des échantillons de métaux très purs.

On remarque que les quantités de carbone et d'oxygène fixées superficiellement sont différentes d'un métal à l'autre. Pour l'aluminium, 0,48 $\mu g/cm^2$ d'oxygène correspond à une pellicule d'alumine de 25 Å d'épaisseur. On note aussi qu'il subsiste toujours une certaine quantité de carbone et d'oxygène après décapage et ceci nous conduit à envisager l'incidence de ces pellicules sur le dosage de traces de ces deux éléments dans la masse des échantillons.

De nombreux dosages par fusion réductrice ([4]), combustion ([5]), activation dans les photons γ ([6]), les particules α ([7]) et les hélions 3 ([8]), ont été effectués sur des échantillons de fer très pur. Nous présentons dans le tableau II la comparaison de quelques résultats.

TABLEAU II.

Dosage de carbone et d'oxygène dans la masse d'échantillons de fer pur.

	Combustion ou fusion réductrice.	Dosage par radioactivation.
Carbone...............	5 à 10.10^{-6} ([5])	$\leq 0,1.10^{-6}$ ([6])
Oxygène...............	13.10^{-6} ([4])	$\leq 1\ .10^{-6}$ ([7])

La différence des résultats peut s'expliquer en partie par la présence de carbone et d'oxygène en surface. En effet, les méthodes de combustion et de fusion réductrice dosent en même temps les quantités de carbone et d'oxygène contenues dans les échantillons d'une part et en surface d'autre part; elles ne permettent donc pas de déterminer quelle est la contribution relative de ces quantités. Par contre, en analyse par radioactivation on élimine par décapage après irradiation les atomes radioactifs de la pellicule superficielle qui s'était formée avant l'irradiation; la pellicule qui se forme après le décapage est constituée d'atomes non radioactifs qui n'interviennent donc pas dans la mesure de la radioactivité des isotopes produits par l'irradiation du carbone et de l'oxygène. Par exemple, pour

un échantillon de fer de 5×5×0,5 mm, pesant donc 100 mg, on trouve aussitôt après décapage 0,3 μg de carbone et 0,42 μg d'oxygène en surface; ces quantités correspondront à 3.10^{-6} de carbone dans le cas du dosage par combustion et $4,2.10^{-6}$ d'oxygène dans le cas du dosage par fusion réductrice. Si le même métal est décapé depuis plusieurs jours, ces valeurs peuvent atteindre 5.10^{-6} pour le carbone et 12.10^{-6} pour l'oxygène.

En conclusion, nos expériences montrent qu'il est possible de doser simultanément l'oxygène et le carbone de surface par trois réactions nucléaires différentes dans des conditions expérimentales que nous avons décrites par ailleurs ([2]). Nous avons montré que les quantités d'oxygène et de carbone trouvées à la surface des métaux étudiés varient notablement d'un métal à un autre et en fonction des traitements de surface. Ces dosages ont des applications intéressantes en métallographie, notamment dans l'étude des phénomènes de corrosion et de passivation. Enfin, nous avons précisé quantitativement l'importance de l'écart qui peut résulter par suite de ces adsorptions en surface dans le dosage de ces deux éléments par les méthodes de fusion réductrice et de combustion quand les teneurs dans la masse des échantillons sont de l'ordre de quelques parties par million. Les limites d'application de ces méthodes classiques pourront être améliorées en étudiant l'influence des conditions de préparation de la surface des échantillons avant le dosage.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

([1]) G. Amsel et D. Samuel, *Analytical Chemistry*, 39, n° 14, 1967, p. 1689.

([2]) L. Quaglia, M. Cuypers, G. Robaye et J. N. Barrandon, *Nuclear Instruments and Methods* (à paraître).

([3]) K. Wohlleben et E. Schuster, *Radiochimica Acta*, 8, 1967, p. 78-82.

([4]) J.-C. Durand, P. Antoniucci et J. Montuelle, Communication personnelle.

([5]) J.-C. Durand, Th. Chaudron et J. Montuelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, n° 11, p. 3109.

([6]) G. Revel, Th. Chaudron, J.-L. Debrun et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 322.

([7]) J.-N. Barrandon, J.-L. Debrun et Ph. Albert, *Aspects pratiques de l'analyse par activation au moyen des particules chargées* (*IIe Congrès Euratom*, Liège, 21-22 septembre 1967). Rapport 3896, 1968, p. 277.

([8]) J.-L. Debrun, J.-N. Barrandon et Ph. Albert, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne
et Laboratoire Van de Graaff,
Laboratoire d'Applications des Radioéléments,
Université de Liège, Belgique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de complexes hydratés à partir de tétrafluorure d'uranium, de difluorure de manganèse et de difluorure de zinc tétrahydraté.* Note (*) de M. FRANÇOIS MONTOLOY et Mlle SIMONE MARAVAL, présentée par M. Francis Perrin.

Par réaction d'UF_4 avec MnF_2 et $ZnF_2.4H_2O$ en milieu acide fluorhydrique à 40 %, nous avons obtenu des complexes correspondant aux formules $MnUF_6.3H_2O$ et $ZnUF_6.5H_2O$.

PRÉPARATION. — La méthode de préparation est identique à celle utilisée pour la formation des complexes $MU_2F_{10}.8H_2O$ (avec $M = Co$, Ni, Cu) [1].

Le tableau I donne les résultats des analyses chimiques effectuées sur ces produits.

L'eau mise en évidence par spectrographie infrarouge, n'a pu être dosée par la méthode classique de Karl Fischer [1].

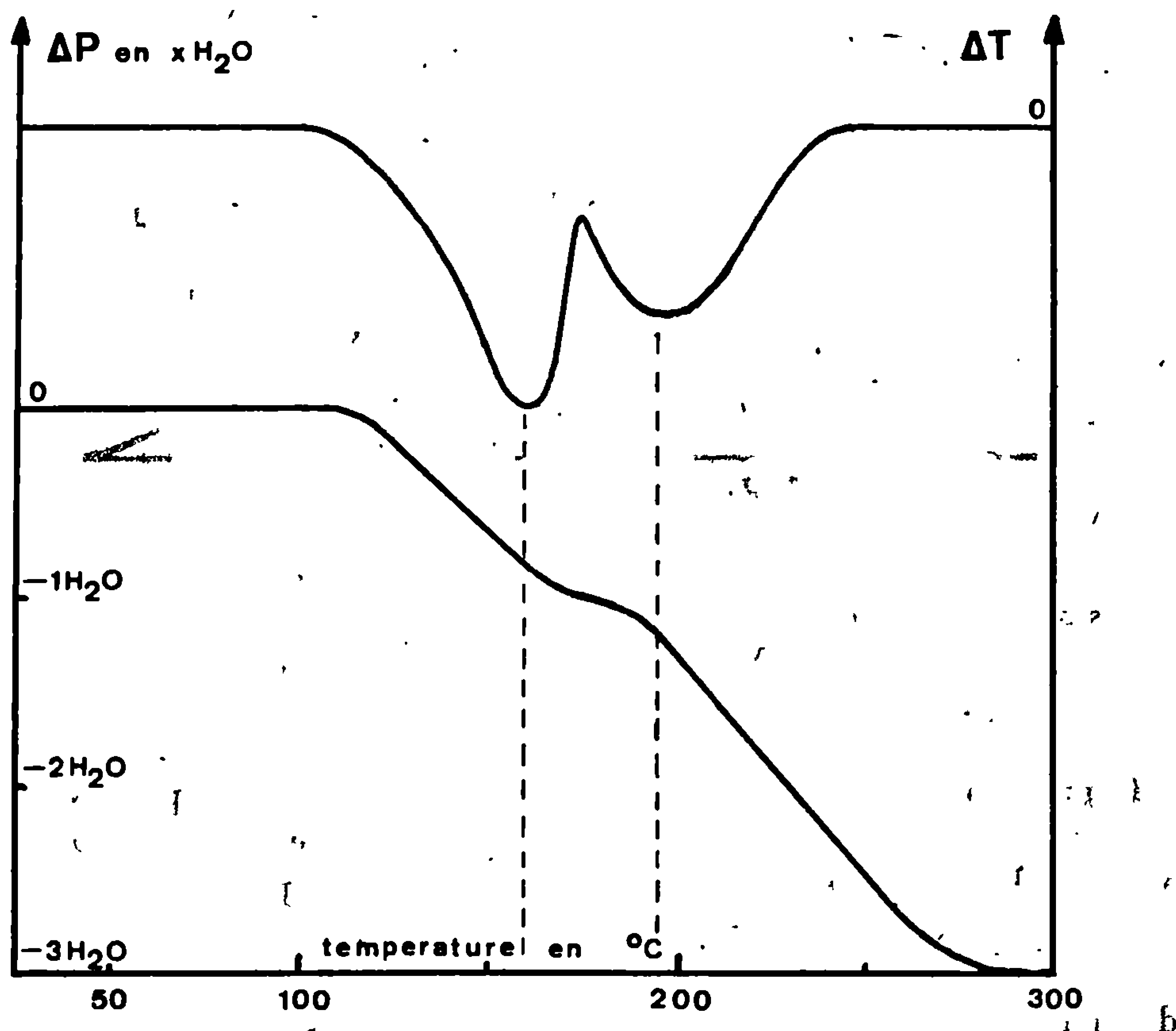


Fig. 1. — A. T. D.-A. T. G. sur $MnUF_6.3H_2O$.
Prise d'essai : 100 mg; atmosphère d'azote sec; débit : 6 l/h;
sensibilité pour les A. T. D. : 100 μV; sensibilité pour les A. T. G. : 0,1 mg;
vitesse de chauffage : 6°C/mn.

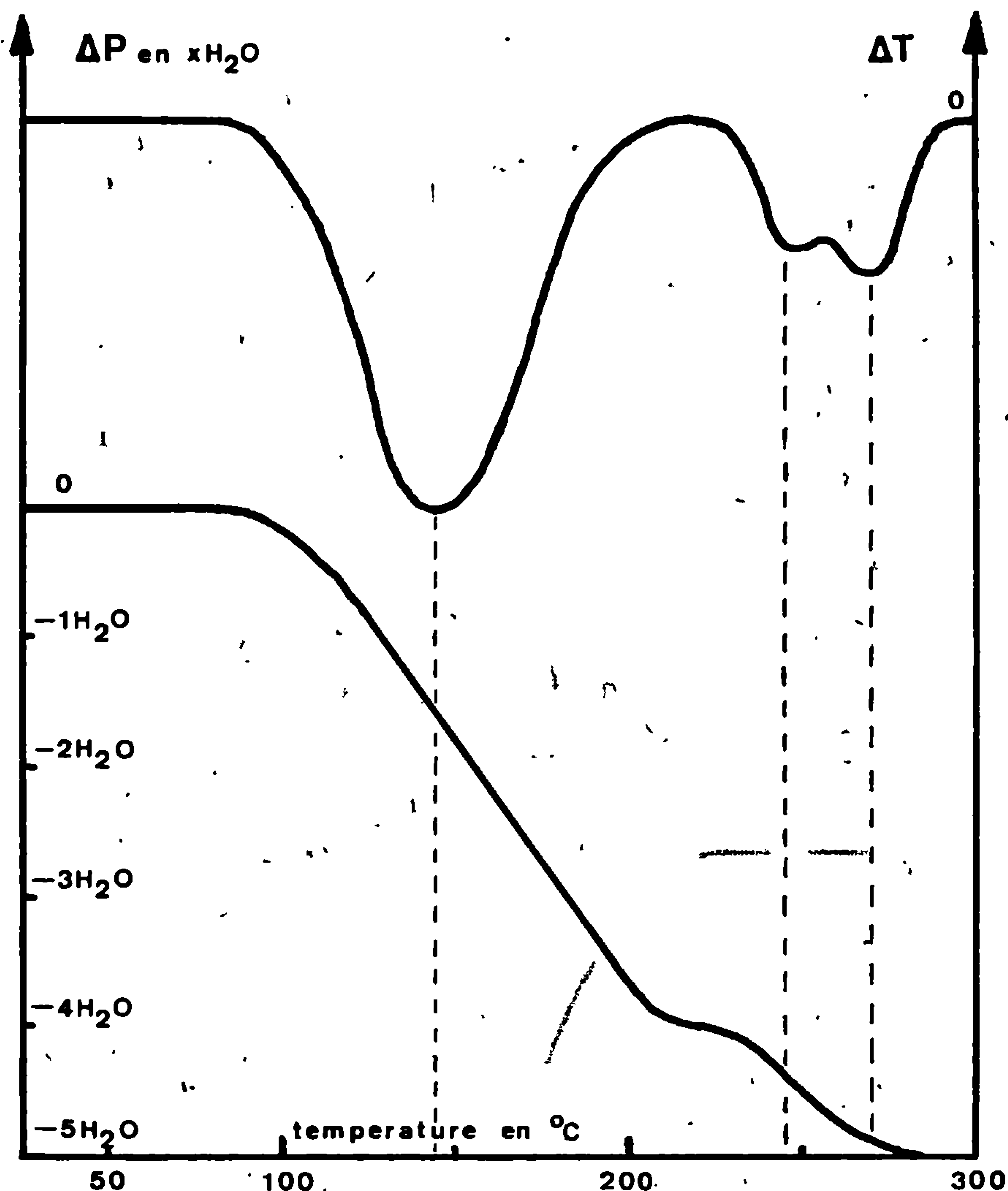


Fig. 2. — A. T. D.-A. T. G. sur $ZnUF_6.5H_2O$.
Prise d'essai : 100 mg; atmosphère d'azote sec; débit : 6 l/h;
sensibilité pour les A. T. D. : 100 μV; sensibilité pour les A. T. G. : 0,1 mg;
vitesse de chauffage : 6°C/mn.

Cristallographie. — Ils cristallisent sous forme de petites aiguilles monocristallines (dans les systèmes monoclinique pour $MnUF_6.3H_2O$ et orthorhombique pour $ZnUF_6.5H_2O$); ce qui a permis d'étudier leurs mailles et d'indexer les spectres Debye-Scherrer [2]. La connaissance du volume des mailles et les mesures de densités ont confirmé le nombre de molécules d'eau dans chacun de ces produits, à 0,2 H_2O près.

Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques. — Le départ de l'eau sous l'effet de la chaleur s'effectue par étapes correspondant vraisemblablement à des hydrates inférieures (*voir fig.* 1 et 2

TABLEAU I.

Produits.		Teneurs pondérales (%). M.	U.	F.
$MnUF_6 . 3 H_2O$	Teneurs théoriques.....	11,9	51,6	24,7
	» trouvées......	12,8 ± 1,0	49,9 ± 2,0	24,1 ± 1,0
$ZnUF_6 . 5 H_2O$	Teneurs théoriques.....	12,9	46,9	22,5
	» trouvées......	12,6 ± 1,0	47,0 ± 1,6	22,1 ± 0,8

TABLEAU II.

Produits.	Pics endothermiques température (°C).	Perte de poids observée (%).	Perte de poids théorique — xH_2O.
$MnUF_6 . 3 H_2O$.........	163 ± 4	3,9 ± 0,1	3,90 → — 1 H_2O
	195 ± 2	7,5 ± 0,3	7,80 → — 2 H_2O
		11,4 ± 0,4	11,70 → — 3 H_2O
$ZnUF_6 . 5 H_2O$.........	145 ± 3	14,1 ± 0,2	14,19 → — 4 H_2O
	242 ± 5, 261 ± 4	3,9 ± 0,4	3,54 → — 1 H_2O
		18,0 ± 0,6	17,73 → — 5 H_2O

et tableau II). La déshydratation complète entraîne la rupture du complexe. L'étude de la décomposition thermique de ces produits sous atmosphère inerte, a montré que la quantité d'acide fluorhydrique dégagé qui serait dû à une éventuelle pyrohydrolyse, est négligeable ([1]).

Ce travail a été réalisé avec la collaboration de Mme C. Makram pour les analyses chimiques et de Mlle N. Roux pour les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques.

(*) Séance du 2 septembre 1968.

([1]) F. Montoloy, Mlle S. Maraval et M. Capestan, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 787.

([2]) Mme P. Charpin et F. Montoloy, *Comptes rendus* (à paraître).

(*Département de Physicochimie,*
Service d'Études des Barrières et de l'Hexafluorure d'uranium,
Centre d'Études Nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne*
et *Laboratoire de Chimie minérale II, Faculté des Sciences,*
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les sulphophosphures et les sélénio-phosphures de thallium* $Tl(PS_2)$, $Tl(PS)$ et $Tl(PSe_2)$, $Tl(PSe)$. Note (*) de M. **Jacques Kamsu Kom**, présentée par M. Georges Chaudron.

A toute température comprise entre 600 et 1200°C, en tube scellé sous vide, le thallium réagit avec le phosphore et le soufre ou le sélénium en donnant exclusivement des composés thalleux.

$Tl(PS_2)$ et $Tl(PSe_2)$ se forment entre 850 et 900°C. Il faut atteindre 1200°C pour obtenir Tl (PS) et Tl (PSe).

$Tl(PS_2)$ et Tl(PS) sont orthorhombiques avec respectivement pour paramètres :

$a = 6{,}95$ Å, $b = 8{,}31$ Å, $c = 3{,}98$ Å et $a = 7{,}91$ Å, $b = 21{,}97$ Å, $c = 9{,}48$ Å.

$Tl(PSe_2)$ et Tl(PSe) s'interprètent dans le réseau hexagonal et ont respectivement pour paramètres :

$a = 10{,}79$ Å, $c = 16{,}86$ Å, $\frac{c}{a} = 1{,}563$ et $a = 15{,}90$ Å, $c = 19{,}09$ Å, $\frac{c}{a} = 1{,}200$.

Après avoir étudié les réactions entre l'indium, le phosphore et le soufre ou le sélénium ([1]), nous avons entrepris de voir ce qu'on obtiendrait en faisant intervenir à la place de l'indium l'élément suivant de la colonne IIIB de la classification périodique, le thallium.

La seule combinaison décrite entre le phosphore, le soufre et le thallium est le tétrathiophosphate PS_4Tl_3 isolé par Glatzel ([2]).

Toutes nos réactions s'effectuent dans des tubes de silice scellés sous vide. Nous avons voulu synthétiser le tétrathiophosphate de thallium trivalent PS_4Tl, non encore identifié. En prenant les éléments dans les proportions stœchiométriques pour avoir PS_4Tl après chauffe, nous avons obtenu toujours un excès de soufre à côté d'une combinaison homogène. En utilisant du soufre en excès (cinq à six atomes au lieu de quatre), la réaction aboutit encore au même composé.

Les analyses chimiques nous ont montré que pour tous les mélanges où l'on a le rapport atomique $P/Tl = 1$ et un rapport atomique $S/P \geq 2$, le seul composé qui se forme a pour formule $Tl(PS_2)$.

Le chauffage se fait ainsi : à 500°C, à 700°C, à 900°C et de nouveau à 500°C. La trempe brutale à l'air ou à l'eau donne un produit vitreux.

En outre, nous avons tenté en vain d'obtenir que sous sa forme trivalente le thallium accepte trois groupements (PS_2) pour donner la combinaison $Tl(PS_2)_3$. Dans ce cas, après chauffage, nous nous trouvons toujours en présence d'un mélange de divers sulfures de phosphore et du composé $Tl(PS_2)$ déjà identifié.

Avec le sélénium, les essais homologues nous ont conduit à une conclusion identique : seul le composé $Tl(PSe_2)$ existe.

Le thallium réagissant ici uniquement sous sa forme monovalente, nous avons pensé qu'il peut donner des dérivés homologues de Cu(PS) et Cu(PSe) que nous avons obtenus avec le cuivre I ([3]).

Les éléments doivent être mélangés en proportions stœchiométriques, car un excès de soufre fait apparaître, à côté du Tl(PS) attendu, un peu de $Tl(PS_2)$. Il en est de même du composé sélénié Tl(PSe).

Le chauffage se conduit par paliers successifs : 1 jour à 500°, 1 jour à 800°C, 1 jour à 1000°C et 6 h à 1200°C, afin d'obtenir la combinaison totale du phosphore rouge devenu blanc. Cependant, une prolongation du chauffage à cette température conduit à l'attaque du tube de quartz.

Tl(PS) est une masse noire fondue donnant une poudre noire verdâtre. Tl(PSe), masse noire donnant une poudre noire. Tous les deux sont bien cristallisés et se décomposent avant de fondre.

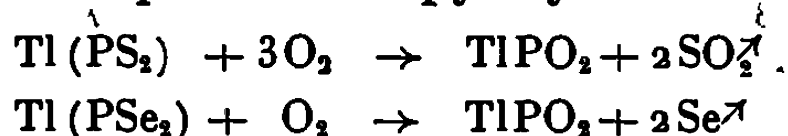
$Tl(PS_2)$ est une poudre orange bien cristallisée, fondant à 310°C en donnant un liquide rouge.

$Tl(PSe_2)$ est une masse noire donnant une poudre acajou bien cristallisée et fondant à 342°C.

La pyrolyse à l'air libre dans un creuset de silice est aisée à suivre. Tl(PS) et Tl(PSe) s'enflamment et fondent. Cette réaction brutale conduit à un pyrolysat contenant un nombre inconstant d'atomes d'oxygène remplaçant le soufre ou le sélénium.

$Tl(PS_2)$ et $Tl(PSe_2)$ fondent calmement avant de libérer de l'anhydride sulfureux ou du sélénium. En effet, dans la pyrolyse de $Tl(PSe_2)$ le sélénium distille sans avoir eu le temps de s'oxyder. Dans les deux cas, on aboutit toujours à une masse incolore vitreuse de formule constante. L'analyse chimique a établi que ce pyrolysat est le métaphosphite de thallium monovalent : $TlPO_2$, fondant très bas, entre 85 et 90°C.

Nous avons établi les équations de pyrolyse ci-dessous :



$$Tl(PS_2) + 3O_2 \rightarrow TlPO_2 + 2SO_2\nearrow$$
$$Tl(PSe_2) + O_2 \rightarrow TlPO_2 + 2Se\nearrow$$

Notons que les métaphosphites et l'acide correspondant PO_2H ne se forment que rarement et dans des conditions particulières ([4]).

Les études cristallographiques ont été faites uniquement sur des diagrammes de Debye et Scherrer en utilisant la méthode de Lypson.

$Tl(PS_2)$ est orthorhombique et a pour paramètres :

$$a = 6{,}95\ \text{Å}, \quad b = 8{,}31\ \text{Å}, \quad c = 3{,}98\ \text{Å}.$$

Tl(PS) s'interprète aussi dans un réseau orthorhombique ayant une très grande maille :

$$a = 7{,}91\ \text{Å} \quad b = 21{,}97\ \text{Å}, \quad c = 9{,}48\ \text{Å}.$$

Le composé $Tl(PSe_2)$ est hexagonal avec les paramètres :

$$a = 10{,}79\ \text{Å}, \quad c = 16{,}86\ \text{Å}.$$

Tl(PSe) conserve le réseau hexagonal de $Tl(PSe_2)$ et a pour paramètres :

$$a = 15{,}90\ \text{Å}, \quad c = 19{,}09\ \text{Å}, \quad \frac{c}{a} = 1{,}200.$$

TABLEAU DES DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Formule chimique.	Système cristallin.	Paramètres (Å). a.	b.	c.	D_{calc}.	D_{exp}.	Nombre de formules par maille.
Tl (PS_2)......	Orthorhombique	6,95	8,31	3,98	4,326	4,44	2
Tl (PS)......	Orthorhombique	7,91	21,97	9,48	5,390	5,38	20
Tl (PSe_2)......	Hexagonal	10,79	–	16,86	5,79	5,92	15
Tl (PSe)......	Hexagonal	15,90	–	19,09	5,250	5,21	42

Tl(PS_2).

I.	$\sin^2 \theta_{exp}$.	$\sin^2 \theta_{calc}$.	Indices. h k l.
m	0,0197	0,0197	4 0 0
m	0,0284	0,0283	4 1 0
m	0,0371	0,0374	0 0 1
m	0,0488	0,0485	3 0 1
F	0,0573	0,0571	4 0 1
F	0,0655	0,0657	4 1 1
F	0,0789	0,0787	8 0 0
mF	0,0874	0,0873	8 1 0
F	0,1162	0,1161	8 0 1
f	0,1508	0,1508	1 0 2
ff	0,1563	0,1561	8 3 0
f	0,1750	0,1750	0 4 1
ff	0,1980	0,1979	7 4 0
ff	0,2054	0,2057	5 4 1
ff	0,2287	0,2283	6 2 2
		0,2283	8 0 2

Tl(PS).

I.	$\sin^2 \theta_{exp}$.	$\sin^2 \theta_{calc}$.	Indices. h k l.
ff	0,0161	0,0161	1 0 1
ff	0,0199	0,0197	0 4 0
mF	0,0299	0,0296	1 4 0
mF	0,0356	0,0358	1 4 1
F	0,0377	0,0380	2 0 0
F	0,0410	0,0408	1 2 2
F	0,0507	0,0509	0 6 1
mF	0,0568	0,0571	0 5 2
mF	0,0595	0,0594	0 0 3
F	0,0640	0,0643	0 2 3
f	0,0705	0,0707	0 6 2
mF	0,0761	0,0764	1 7 1
mF	0,0794	0,0791	0 4 3
F	0,0826	0,0823	2 6 0
f	0,0934	0,0933	3 1 1
.	......	......	. . .

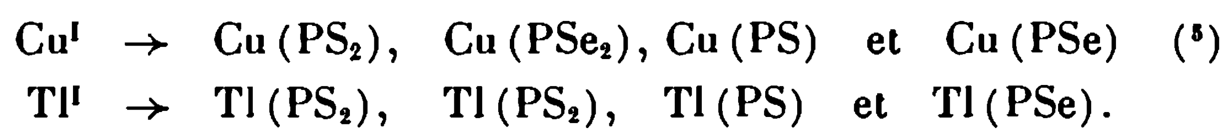
Tl(PSe_2).

N°	I.	$\sin^2 \theta_{exp}$.	$\sin^2 \theta_{calc}$.	Indices. h k l.
1	ff	0,0149	0,0151	1 0 2
2	F	0,0270	0,0272	2 0 0
3	ff	0,0330	0,0334	0 0 4
4	F	0,0394	0,0392	1 1 3
5	f	0,0471	0,0476	2 1 0
6	m	0,0587	0,0590	1 0 5
7	FF	0,0665	0,0664	2 1 3
8	f	0,0730	0,0727	1 1 5
9	F	0,0798	0,0795	2 0 5
10	m	0,1085	0,1088	4 0 0
11	f	0,1232	0,1228	1 1 7
12	f	0,1274	0,1276	4 0 3
13	ff	0,1483	0,1480	3 2 3
14	ff	0,1544	0,1542	1 1 8
15	ff	0,1634	0,1636	3 0 7

Tl(PSe).

N°	I.	$\sin^2 \theta_{exp}$.	$\sin^2 \theta_{calc}$.	Indices. h k l.
1	f	0,0124	0,0124	2 0 0
2	m	0,0276	0,0279	3 0 0
3	ff	0,0350	0,0354	1 1 4
4	ff	0,0375	0,0372	2 2 0
5	m	0,0429	0,0426	3 0 3
6	F	0,0590	0,0589	3 2 0
7	m	0,0649	0,0651	4 1 0
8	FF	0,0740	0,0736	3 2 3
9	F	0,0802	0,0799	0 0 7
10	m	0,0957	0,0959	2 2 6
11	m	0,1198	0,1202	3 1 7
12	ff	0,1492	0,1488	4 4 0
13	ff	0,1608	0,1612	6 2 0
14	f	0,1724	0,1723	3 1 9
15	f	0,1818	0,1818	5 0 8

Ainsi, vis-à-vis du phosphore et du soufre ou du sélénium, le thallium monovalent se comporte exactement comme le cuivre I, puisque tous deux donnent des composés chimiques homologues :



$$Cu^{I} \rightarrow Cu(PS_2),\quad Cu(PSe_2),\ Cu(PS)\ \text{et}\ Cu(PSe)\quad (^5)$$
$$Tl^{I} \rightarrow Tl(PS_2),\quad Tl(PS_2),\quad Tl(PS)\ \text{et}\ Tl(PSe).$$

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) J. KAMSU KOM, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1227.

(2) GLATZEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 4, 1893, p. 206.

(3) J. KAMSU KOM, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 701.

(4) VAN DE STADT, *Z. Phys. Chem.*, 12, 1893, p. 322.

(5) J. KAMSU KOM, *Ann. Chim.*, 13e série, 9, 1964, p. 179 et 189.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Abidjan, R. C. I.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline de l'oxyde mixte* $HfTiO_4$. Note (*)
de Mlle **Andrée Harari**, MM. **Jean-Pierre Bocquet**, **Michel Huber** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les cristaux de $HfTiO_4$ préparés à 1200° ont une structure orthorhombique; les paramètres de la maille sont $a = 4,758$ Å, $b = 5,610$ Å, $c = 5,072$ Å. Le groupe d'espace est *Pbcn*. La structure dérive de celle de $PbO_2\,\alpha$, et les atomes Hf et Ti sont répartis statistiquement dans les sites métalliques.

Des monocristaux d'oxyde mixte $HfTiO_4$ ont été préparés par la méthode d'évaporation de flux, le fondant utilisé étant le borate de sodium (1).

La maille élémentaire est orthorhombique de paramètres : $a = 4,758$ Å, $b = 5,610$ Å, $c = 5,072$ Å.

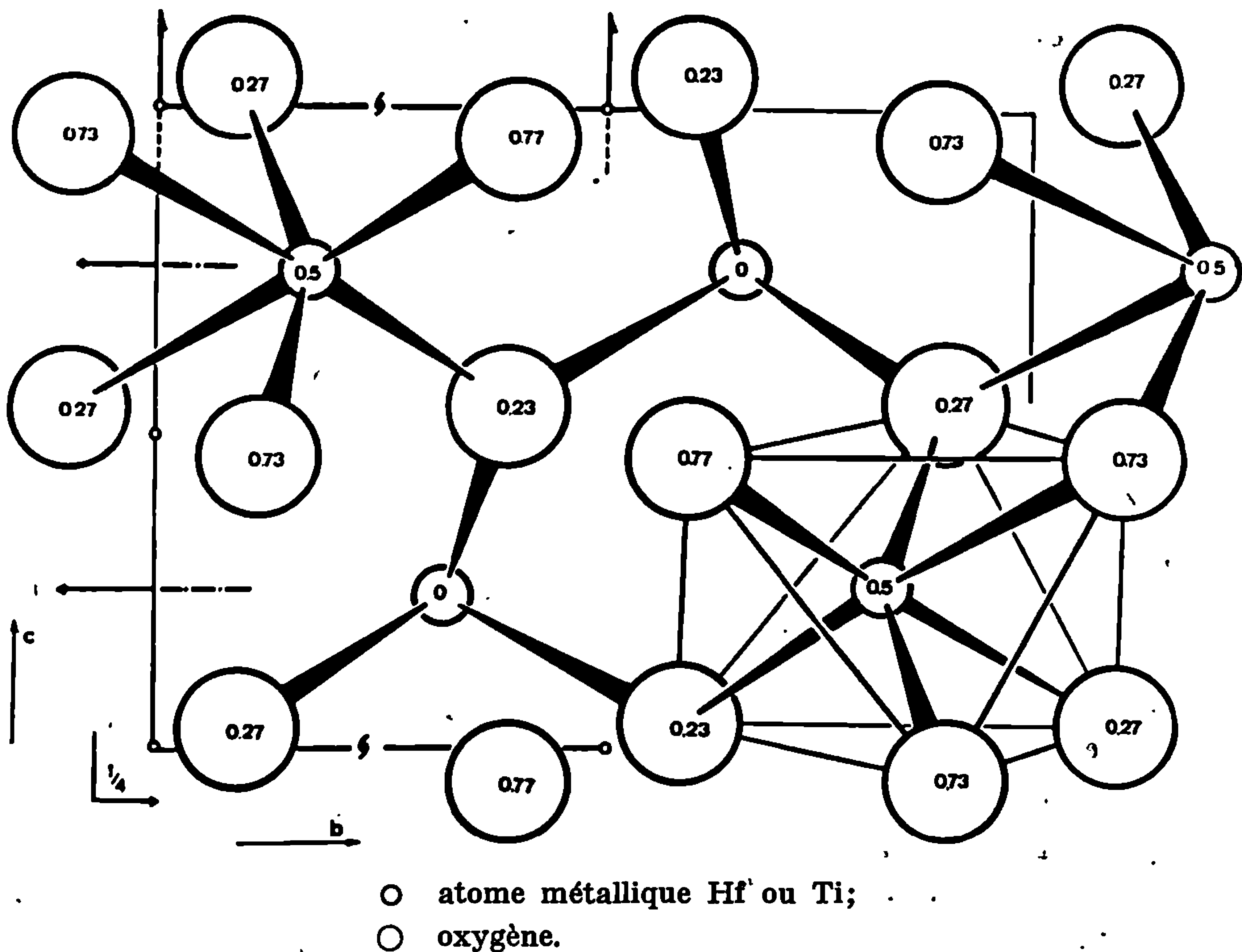
Les cristaux sont des aiguilles transparentes de 5 mm de long, qui croissent suivant la direction [001]. Les faces latérales sont orientées suivant (110); la section du cristal est environ 0,5 mm^2. Ils se prêtent bien à la détermination de la structure par la diffraction des rayons X. Les extinctions systématiques observées sur les diagrammes de Weissenberg sont caractéristiques du groupe d'espace P*bcn*.

Nous avons placé deux motifs $HfTiO_4$ dans la maille élémentaire (densité théorique : 7,2), ce qui est en accord avec la densité mesurée expérimentalement, et confirmé par le bon affinement de la structure.

La structure de $HfTiO_4$ dérivant de celle de $PbO_2\,\alpha$ (2), le problème s'est posé de connaître la répartition des atomes Hf et Ti dans les sites métalliques. Nous n'avons décelé aucune raie de surstructure dans les diagrammes de poudres, dans un domaine de température allant de 1000 à 1400°C. D'autre part, nous avons à placer dans la maille 4 atomes métalliques. Dans le groupe d'espace P*bcn*, ceci nous conduit à mettre ces atomes en positions particulières de multiplicité 4. Seules les positions 4 *c* dans la notation de Wyckoff satisfont aux conditions d'extinction particulières à l'atome métallique. Les atomes Hf et Ti sont donc répartis statistiquement dans ces positions équivalentes.

L'affinement ne porte que sur la coordonnée y de l'atome métallique et sur les coordonnées x, y, z de l'oxygène. Nous disposons de 158 réflexions dont les intensités ont été mesurées au diffractomètre à compteur, avec le rayonnement du molybdène filtré par le zirconium ($\lambda = 0,7107$ Å). Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Étant données les dimensions du cristal et les valeurs du coefficient d'absorption μ/ρ, nous avons pu négliger les corrections d'absorption. Une photosomme de la fonction de Patterson dans le plan xOy nous a fourni la coordonnée y

de l'atome lourd (Hf ou Ti). Cette valeur, confirmée par une série de Fourier bidimensionnelle a été introduite dans une somme de Fourier tridimensionnelle. Ceci permet de localiser les pics de densité électronique dus à l'oxygène.



o atome métallique Hf ou Ti;
O oxygène.
Les cotes sont exprimées en fraction de maille.

L'affinement de la structure, portant sur les coordonnées des atomes et leurs facteurs d'agitation thermique, est basé sur la méthode des moindres carrés (Programme Busing, Martin, Lévy). Au dernier stade de l'affinement la valeur du facteur d'accord :

$$R = \frac{\sum \| F_o | - | F_c \|}{\sum | F_o |}$$

est de 7,7 % sans tenir compte de l'agitation thermique anisotrope et de 6,4 % si l'on en tient compte. Les résultats sont les suivants :

Coordonnées...	x.	y.	z.
Hf, Ti	0	0,316	0,25
O	0,271	0,114	0,078 8

Facteurs de température...	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.
Hf, Ti	0,013 87	0,008 61	0,012 76
O	0,018 83	0,013 5	0,016 5

Les ions oxygène constituent un réseau d'octaèdres fortement déformés (*fig.*). La moitié seulement de ces octaèdres sont occupés par Hf ou Ti. Les distances moyennes entre Hf ou Ti et les 6 atomes d'oxygène voisins sont de 1,93, 2,025 et 2,20 Å. Les distances entre ions oxygène voisins varient de 2,65 à 3,11 Å. Ces valeurs sont à comparer aux distances ioniques théoriques :

Hf—O = 2,20 Å,
Ti—O = 1,94 Å,
O—O = 2,60 Å.

La déformation du réseau d'atomes d'oxygène se traduit surtout par la distorsion locale des polyèdres d'anions. La comparaison du réseau des atomes d'oxygène au réseau hexagonal compact idéal, indique une certaine déformation globale (le rapport *c/a* des axes de la maille pseudo-hexagonale équivalente est égal à 1,66).

Cette structure où Hf et Ti sont répartis de façon statistique est semblable à celle trouvée pour $ZrTiO_4$ sur des échantillons polycristallins ([3]). La possibilité d'une transformation ordre-désordre envisagée par Blasse ([2]) et par Coughanour et coll. ([4]) ne semble pas devoir être retenue dans le cas de $HfTiO_4$.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

([1]) A. Harari, J. Théry et R. Collongues, *Revue des Hautes Temp. et des Réfract.*, 4, 1967, p. 207-209.
([2]) G. Blasse, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 345, nos 3-4, 1966.
([3]) R. E. Newnham, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50, no 4, 1967.
([4]) L. W. Coughanour, R. S. Roth et V. A. de Prosse, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 52 (1), 1954, p. 37-42.

(*E.N.S.C.P., Laboratoire de Chimie appliquée,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide, C.E.C.M. du C.N.R.S.,*
15, *rue Georges-Urbain,* 94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les réactions entre le chlorure d'antimoine et les chlorures alcalins dans le chlorure de gallium fondu.* Note (*) de M. **Jean-Claude Couturier**, présentée par M. Georges Chaudron.

La variation de la conductibilité électrique d'une solution de $SbCl_3$ dans $GaCl_3$ fondu additionnée d'un chlorure alcalin MCl ou inversement, s'accorde avec la formation de plusieurs combinaisons. LiCl et NaCl se comportent de la même manière. Les trois autres chlorures donnent des résultats différents. Parmi les six valeurs prises par le rapport $MCl/SbCl_3$ aux points remarquables des courbes conductimétriques seule la valeur 1 se retrouve pour les cinq chlorures. Les combinaisons pouvant être responsables de ces particularités contiennent au plus 3 moles MCl pour 1 mole $SbCl_3$, cas rencontré seulement avec CsCl.

Nous avons étudié, par conductibilité, le comportement en solution dans le chlorure de gallium fondu à 80°C, du chlorure d'antimoine et des chlorures alcalins. Les mesures sont faites dans un tube en verre muni de trois rodages. Deux rodages permettent une circulation d'azote sec,

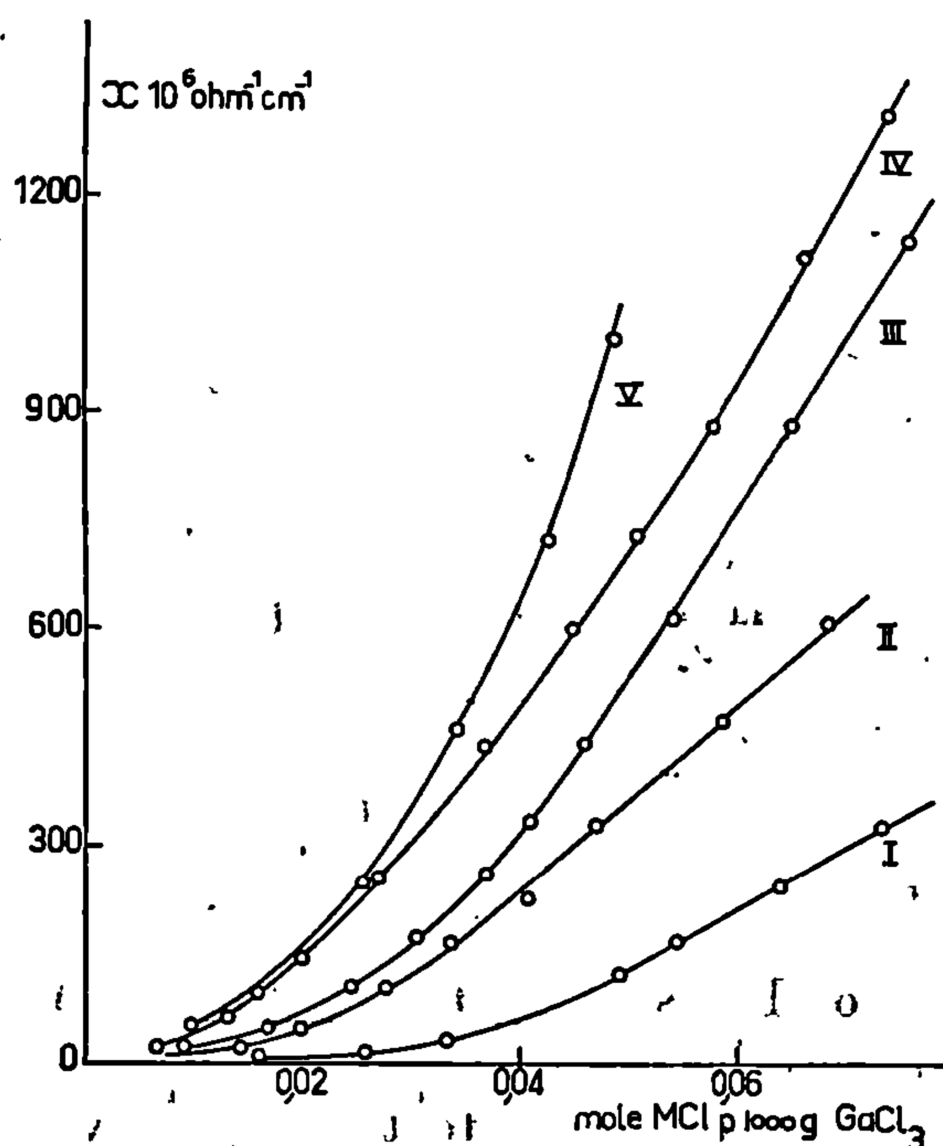


Fig. 1. — Évolution de la conductibilité électrique des chlorures alcalins dans $GaCl_3$ fondu à 80°C.
MCl : I, LiCl; II, NaCl; III, KCl; IV, RbCl; V, CsCl.

le troisième laisse passer une électrode de conductibilité. L'agitation du mélange est réalisée à l'aide d'un barreau magnétique.

On utilise les chlorures alcalins commerciaux « pur pour analyse ». Le chlorure de gallium est préparé par action du chlore sur le métal, puis distillation sous courant d'azote et sous vide. Le chlorure d'antimoine

est obtenu par distillation d'un produit « pur cristallisé » du commerce, qui n'en donne guère que la moitié de son poids.

Étude des chlorures. — La conductibilité du chlorure de gallium ($0{,}22.10^{-6}\ \omega^{-1}.cm^{-1}$) augmente par addition de chlorure alcalin. Cette augmentation, étudiée jusqu'à une concentration de l'ordre de 0,08 mole MCl pour 1000 g $GaCl_3$, croît du lithium au césium (*fig.* 1).

La variation n'est pas linéaire. Elle semble manifester une solvatation qui diminue du sel de lithium à celui de césium.

Nous avons opéré de deux manières — additions progressives de chlorure alcalin MCl à une solution de $SbCl_3$, 0,015 et 0,030 mole

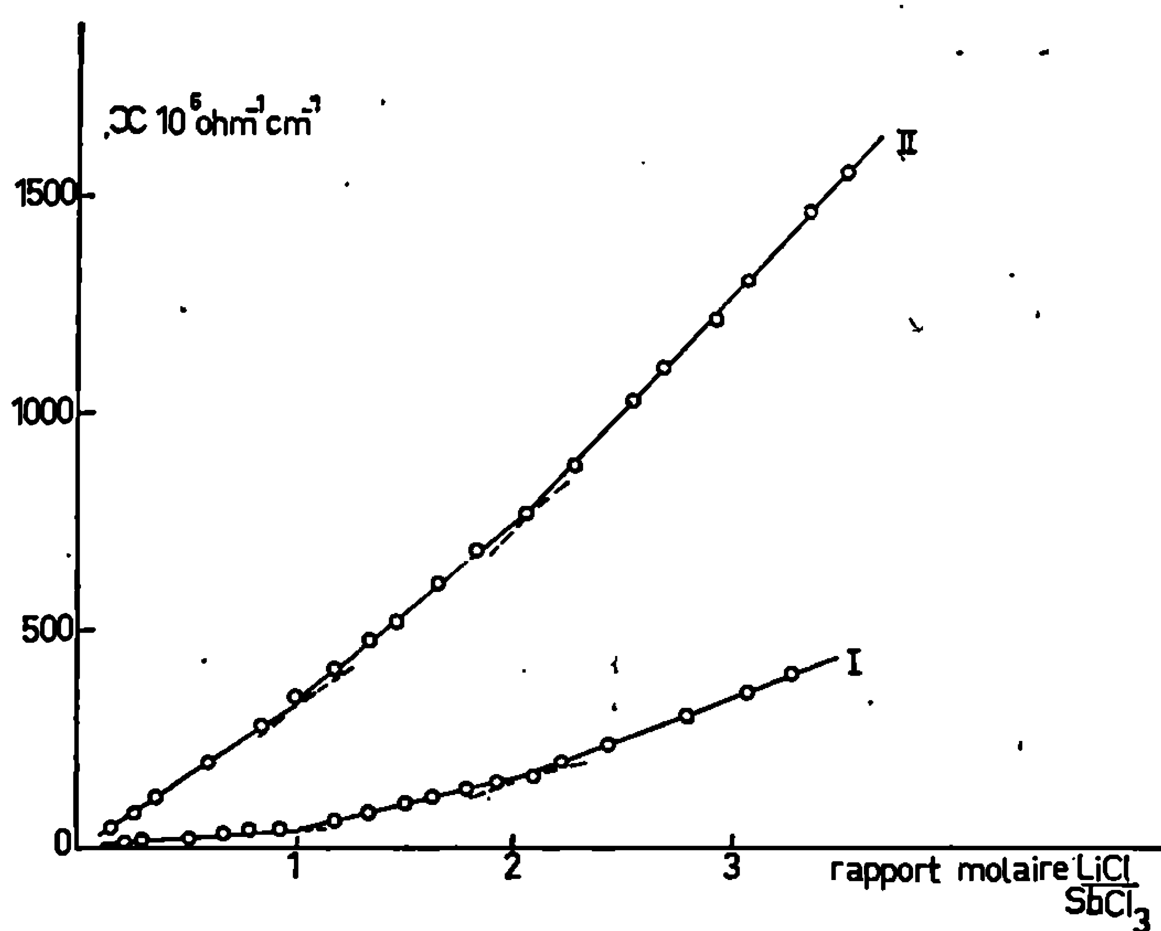


Fig. 2. — Évolution de la conductibilité électrique des mélanges LiCl-$SbCl_3$ dans $GaCl_3$ fondu à 80°C.

pour 1000 g $GaCl_3$ — additions progressives de $SbCl_3$ à une solution de MCl, 0,02 mole pour 1000 g $GaCl_3$. Voici seulement pour exemples les courbes relatives à LiCl (*fig.* 2) et RbCl (*fig.* 3).

Les cassures des courbes sont nettes et reproductibles, les branches ont toutes une pente positive. Les mesures sont faites après 24 h environ, sinon des irrégularités se manifestent. Ainsi, avec NaCl; rapport $r = NaCl/SbCl_3 = 1$, la réaction se fait normalement; par contre, pour $r = 2$, la conductibilité augmente temporairement puis se fixe à une valeur plus faible.

Cela peut correspondre à la formation d'un composé fugace ou à une réaction avec retard. Cette anomalie disparaît si les mesures sont faites après 24 h. Voici les résultats :

— LiCl et NaCl se comportent de manière identique. La pente des courbes est la même dans les deux cas; de plus, les cassures sont à la même place.

— Les deux modes opératoires donnent les mêmes résultats pour LiCl, NaCl, KCl, mais non pas pour RbCl et CsCl qui se comportent d'ailleurs, de manière différente.

— RbCl : les courbes manifestent deux cassures ou trois suivant le mode opératoire. Ces cassures correspondent respectivement à $RbCl/SbCl_3 = 0,6$ et 3; $SbCl_3/RbCl = 0,33$, 1 et 1,64.

— CsCl donne des courbes avec cassures moins nettes que les autres alcalins. Il a fallu mettre en jeu 0,05 mole $SbCl_3$ pour 1000 g $GaCl_3$ afin de pouvoir conclure. Quatre cassures sont alors très visibles. Les deux modes opératoires mettent en évidence les trois composés : CsCl-2 $SbCl_3$,

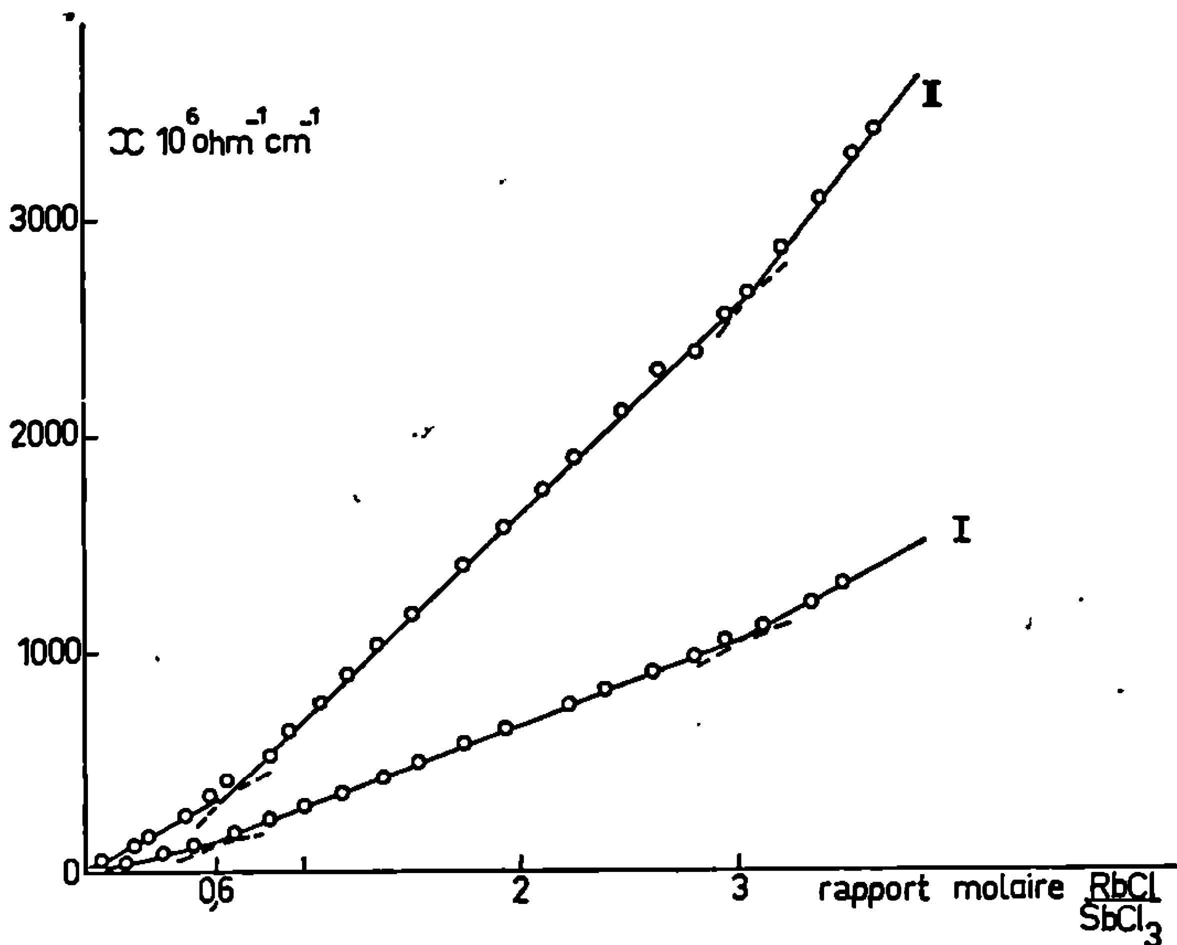


Fig. 3. — Évolution de la conductibilité électrique des mélanges RbCl-$SbCl_3$ dans $GaCl_3$ fondu à 80°C.

CsCl-$SbCl_3$ et 2 CsCl-$SbCl_3$. L'addition de CsCl à $SbCl_3$ donne de plus 3 CsCl-$SbCl_3$, le mode opératoire inverse donne au contraire CsCl-3 $SbCl_3$.

Nous avons consigné dans le tableau suivant les résultats obtenus. Les valeurs des rapports qui se correspondent sont disposées sur une même colonne.

MCl	LiCl.	NaCl.	KCl.	RbCl.	CsCl.
Rap. $MCl/SbCl_3$	1–2	1–2	0,5–1	0,6–3	1–2 (a) 1–2–3 (b) 0,5–1–2–3 (c)
Rap. $SbCl_3/MCl$	1–0,5	1–0,5	2 –1	1,64–0,33 1	2–1–0,5–3

(a) 0,015 mole $SbCl_3$/1000 g $GaCl_3$.
(b) 0,03 mole $SbCl_3$/1000 g $GaCl_3$.
(c) 0,05 mole $SbCl_3$/1000 g $GaCl_3$.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(*Sorbonne, Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris,* 5e).

CHIMIE MINÉRALE. — *Le spinelle direct* $CuZr_2S_4$. Note (*) de MM. **Luc Trichet** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'Interaction directe à 600°C entre le cuivre et le disulfure de zirconium ZrS_2 conduit à une phase nouvelle de formule $CuZr_2S_4$. L'étude radiocristallographique établit qu'il s'agit d'une phase cubique de paramètre $a = 10,378 \pm 0,003$ Å. La densité mesurée, $d = 4,34$, correspond à la présence de huit motifs $CuZr_2S_4$ par maille. Le groupe d'espace F *d* 3*m* est celui des spinelles. L'étude des intensités est en accord avec une configuration directe. Le paramètre *u* correspond à la structure idéale.

Le chauffage en tubes scellés de silice de quantités soigneusement pesées et finement mélangées de disulfure ZrS_2 et de cuivre pulvérulent, a été réalisé de façon systématique à des températures progressivement croissantes.

Le sulfure de zirconium est élaboré au préalable en deux étapes :

— action d'un excès de soufre sur du zirconium spongieux à 550°C pendant 10 jours en tube scellé;

— décomposition du trisulfure ZrS_3, formé aux côtés de ZrS_2 dans la première étape, par pyrolyse à 800°C sous vide : il ne subsiste alors qu'un disulfure ZrS_2 très pur.

Le chauffage des échantillons Cu-ZrS_2 est réalisé sous vide et, pour chaque température, pendant deux périodes de 24 h chacune : entre les deux chauffages successifs la masse réactionnelle est à nouveau intimement mélangée. L'évolution du système est suivie par voie radiocristallographique. Au-delà de 600°C un spectre nouveau se manifeste aux côtés de celui des produits de départ. Dans le cas où nous mettons en œuvre le cuivre pulvérulent et le disulfure de zirconium dans la proportion d'un atome de cuivre pour deux motifs ZrS_2 ce spectre original subsiste seul. Les analyses chimiques de contrôle effectuées sur le produit de réaction confirment que sa composition est bien celle que l'on peut déduire de la formule $CuZr_2S_4$. L'étude structurale établit qu'il s'agit d'une phase unique.

Le tableau donne les différentes distances réticulaires du diagramme obtenu. Les intensités ont été mesurées au moyen d'un microdensitomètre. Le spectre est indexable dans le système cubique. Le paramètre *a*, précisé par la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay pour les angles supérieurs à 60° vaut $a = 10,378 \pm 0,003$ Å. L'indexation des différentes distances réticulaires permet de relever un certain nombre de conditions d'existence : les taches d'indices h, k, l doivent être telles que $h + k, k + l, l + h = 2n$; et pour les taches $0\,k\,l$ on doit avoir $k + l = 4\,n$. Ceci permet de caractériser le groupe d'espace F *d* 3 *m*.

TABLEAU.

$CuZr_2S_4$, $a = 10,378$ Å.

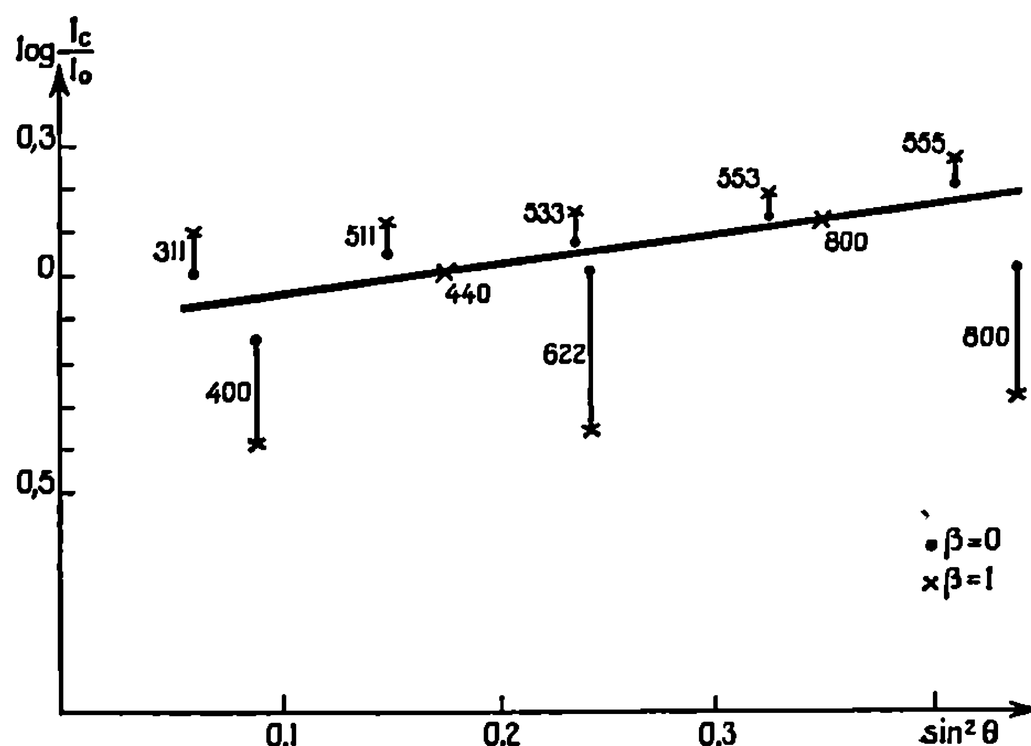
$h, k, l.$	I.	d_{mes}.	d_{calc}.
1 1 1	71	6,00	5,992
2 2 0	9	3,667	3,669
3 1 1	100	3,125	3,129
2 2 2	5	2,995	2,996
4 0 0	88	2,594	2,594
3 3 1	14	2,380	2,380
4 2 2	5	2,118	2,118
5 1 1 / 3 3 3	36	1,994	1,997
4 4 0	87	1,834	1,834
5 3 1	12	1,755	1,754
6 2 0	2	1,638	1,641
5 3 3	12	1,584	1,583
6 2 2	3	1,567	1,564
4 4 4	19	1,499	1,498
5 5 1 / 7 1 1	7	1,454	1,453
6 4 2	2	1,386	1,387
5 5 3 / 7 3 1	18	1,353	1,351
8 0 0	10	1,299	1,297
7 3 3	1	1,267	1,268
5 5 5 / 7 5 1	8	1,200	1,198
8 4 0	19	1,162	1,160
9 1 1 / 7 5 3	5	1,142	1,139
9 3 1	5	1,084	1,087
8 4 4	20	1,057	1,059
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	3	1,041	1,043
7 7 3	6	1,001	1,003
9 5 3	4	0,966	0,967
7 7 5	4	0,935	0,936
8 8 0	8	0,917	0,917
9 5 5	6	0,906	0,907
9 7 3	6	0,880	0,880
8 8 4	10	0,865	0,865

La densité, mesurée selon une méthode basée sur la poussée reçue par un fluide (1), a été trouvée égale à 4,34. Ceci implique la présence de huit motifs $CuZr_2S_4$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 4,44$).

La détermination du taux d'inversion qui fixe les répartitions atomiques a été faite par la méthode des intensités de raies. Les valeurs de l'expression log I_{calc}/I_{obs} en fonction de $\sin^2\theta$ dans les deux cas extrêmes de répartition, sont reportées sur la figure.

Nous n'avons pas considéré les raies d'angles de diffraction inférieurs à 15° car la perte d'intensité qui les affecte conduit à une variation de la fonction

$\log(I_{calc}/I_{obs}) = f(\sin^2\theta)$ qui n'est plus linéaire. Les plans invariants 440 et 800 permettent de préciser la fonction de température ([2]). Pour mettre à la même échelle les intensités I_{calc} et I_{obs} nous avons pris comme référence la raie 440 en posant $I_{calc}/I_{obs} = 1$ pour cette raie. Il apparaît clairement sur la figure, notamment par la lecture des valeurs correspondant aux



plans les plus sensibles (tels que 400, 622, 840), que la configuration est directe ($\beta = 0$).

Des essais de variation du paramètre u au voisinage de la valeur $u = 0,375$ montrent que le coefficient de reliabilité $R = \sum |F_c - F_0| / \sum F_c$ est minimal pour cette valeur idéale $u = 0,375$.

$CuTi_2S_4$ élaboré par Hahn ([3]) possède également une configuration spinelle directe.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

([1]) P. Hagenmuller, M. Pouchard et L. Rabardel, Brevet C. N. R. S., 1965.
([2]) J.-C. Bernier, P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8-9, 1963, p. 1724-1728.
([3]) H. Hahn et B. Harder, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 257-259.

(*Laboratoire de Chimie minérale A,*
Faculté des Sciences de Nantes,
38, *boulevard Michelet*, 44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du spectre infrarouge des complexes carbonato de chrome*-II *et d'alcalins.* Note (*) de M. **Ramdane Ouahes** et Mme **Hélène Suquet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'existence des complexes carbonato de chrome-II et d'alcalins est confirmée grâce à la spectroscopie infrarouge. De l'eau de coordination est mise en évidence. La structure des complexes est discutée.

L'étude par spectroscopie infrarouge entre 4 000 et 300 cm^{-1}, des « carbonates doubles » de chrome-II et d'alcalins [(1), (2)] permet de dégager un système de bandes pratiquement indépendant de l'élément alcalin considéré (tableau I). Les vibrations caractéristiques de l'ion carbonate libre, soit ν_1, ν_2, ν_3, ν_4, sont déplacées ou dédoublées; ν_1, vibration

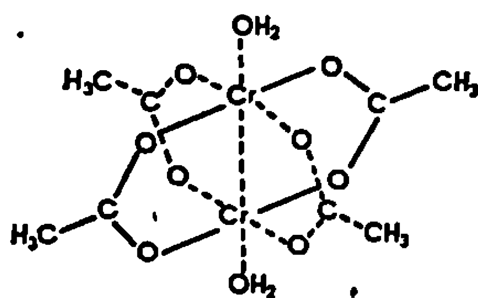


Fig. 1.

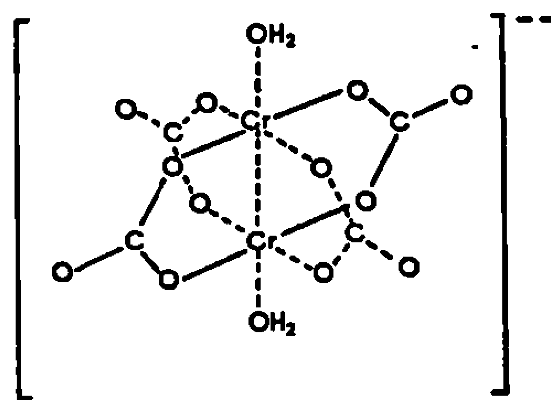


Fig. 2.

Raman, devient active en infrarouge (tableau II). Il en résulte que CO_3^{--} est à l'état de coordinat et que sa symétrie est inférieure à D_{3h} [(3), (4), (5)]. Nous avons affaire à des complexes carbonato. De plus, les spectres obtenus mettent en évidence l'existence d'une eau de coordination. Ces complexes ont été préparés [(1), (2)] à partir de $Cr_2(CH_3COO)_4$, $(H_2O)_2$ par déplacement de CH_3COO^- par CO_3^{--}. Comme l'acétate de chrome-II ils sont faiblement paramagnétiques (1). Étant donnée la ressemblance des structures de



on est tenté de rapprocher la structure inconnue des complexes de celle de l'acétate de chrome-II (*fig.* 1).

a. Eau de constitution. — L'existence d'une eau de constitution est démontrée par l'observation des différentes vibrations de l'eau liée : déplacement vers des fréquences plus basses ou plus élevées des vibrations de valence et de déformation respectivement; bandes caractéristiques de

TABLEAU I.

Bandes de vibration. Aspect.	Position (cm^{-1}).	Origine probable.	
m, a	3 610	$\nu(H_2O)$ libre	
F, l	3 410	$\nu(H_2O)$ de constitution	
F, l	3 120		
T. f.	2 550	$\delta(H_2O) + \pi(H_2O)$	
f, l	1 785	$\delta(H_2O)$	
m, l	1 650		
E	1 550	—	$\nu_{as}(C—O)$ $(A_1 + B_2)$
T. F., l	1 490	$\nu(C—O_{II})$ (*)	
E	1 390	—	
T. f., l	1 370	—	
E	1 315	$\nu(C—O_{II}) + \nu(C—O_I)$	
T. f.	1 085	—	$\nu_s(C—O)$ (A_1)
m, a	1 055	$\nu(C—O_I) + \nu(C—O_{II})$	
T. f.	1 000	H_2O	
m, a	848	$\pi(O_I—C—O_{II})$ (B_1)	
T. f.	828		
T. f.	795	$\delta_s(H_2O)$	
E	750	$\delta(O_I—C—O_{II})$ $(A_1 + B_2)$	
E	730		
E	720		
m, a	703		
T. f., l	520	$\pi(H_2O)$	
f, l	475	$\nu(Cr—OH_2)$	
E	410	$\nu(Cr—O_I)$	
m, a	395		
f, a	365	$\nu(Cr—O_I)$ + déformation du cycle	
f, a	345		
f, a	315		

(*) O_I : oxygène lié au chrome; O_{II} : oxygène libre.

Aspect des bandes : m, moyenne; a, aiguë; F, forte; f, faible; l, large; E, épaulement; T. F., très forte; T. f., très faible.

Nature de la vibration : ν, vibration de valence; δ, vibration de déformation plane; π, vibration de déformation gauche; *s*, symétrique; *as*, asymétrique.

l'eau coordinée. Ces vibrations ont été identifiées par deutériation, par déshydratation, et par comparaison avec les résultats donnés dans la littérature.

Par deutériation du complexe de sodium, on observe de nouvelles bandes de fréquences 1,35 fois plus faibles pour les vibrations de l'eau dans la région de NaCl. En dessous de 600 cm^{-1}, la bande que nous attribuons à πH_2O n'est que légèrement déplacée vers de plus faibles fréquences, phénomène déjà rencontré pour la déformation gauche de l'eau. La bande $\nu[Cr—(OH)_2]$, comme toutes les bandes attribuées à l'eau, disparaît par déshydratation.

TABLEAU II.

État de CO_3^{--}...	Libre.	Monocoordiné.			Bicoordiné.			Groupe pontant.	Complexes ([a]) étudiés.
Références...	([6])	([3])	([4]) ([c])	([5])	([3]) ([d])	([4]) ([c])	([5])	([5])	
ν_1...........	1063 ([b])	1070	1068	1065	1020	1029	1030	1030	1055
ν_2...........	879	848	853	880	831	832	840	830	848
ν_3...........	1415	1450 1370	1468 1368	1490 1360	1584 1267	1612 1276	1610 1270	1480 1340	1490 1370
ν_4...........	680	750	753 685	740 680	755	758 674	770 675	760 675	703

([a]) Les raies très faibles et les épaulements ne sont pas indiqués.
([b]) Vibration active en Raman seulement.
([c]) Valeurs moyennes de plusieurs résultats concordants.
([d]) Valeurs moyennes de deux résultats très voisins.

b. Groupement carbonato. — Quel que soit son état de coordination, monocoordiné, bicoordiné ou groupe pontant (cas du complexe binucléaire), le groupement carbonato possède la symétrie C_{2v} ([3]). L'étude du diagramme de corrélation des symétries D_{3h} (CO_3^{--} libre) et C_{2v} (CO_3^{--} lié) montre que par coordination ν_1 devient active en infrarouge et ν_3 et ν_4 ne sont plus dégénérées. Les vibrations normales du groupement ont alors pour représentation irréductible :

$$\Gamma_{vib} = 3\,A_1 + B_1 + 2\,B_2.$$

L'indexation des bandes est facilitée par la connaissance des fréquences des vibrations de CO_3^{--} libre et de la corrélation entre celles-ci et les raies nouvelles. Elle tient compte des travaux effectués sur les complexes carbonato.

En premier lieu, en raison de la différence sensible des nombres d'onde de la vibration ν_3, il semble que l'hypothèse d'un groupe bicoordiné (2 O de CO_3^{--} liés à 1 Cr) soit à écarter.

Les seules données infrarouges trouvées dans la littérature relatives à une structure binucléaire d'un complexe carbonato ([5]) ne distinguent pas nettement le monocoordiné du groupe pontant.

La structure monocoordinée est-elle possible ? Les analyses chimiques des produits ont donné $2\,CO_3^{--}$ et moins de $3\,H_2O$ par atome de chrome. Si l'on admet le nombre de coordination 6 du chrome -II comme unique, l'hypothèse précédente est alors difficilement concevable.

Par contre, un argument en faveur de la structure binucléaire (*fig.* 2) est la ressemblance des spectres de nos complexes avec celui de l'acétate de chrome-II hydraté. En particulier, dans le domaine inférieur à 600 cm^{-1} où se manifestent les vibrations métal-coordinats, les bandes se trouvent pratiquement à la même position dans les deux cas.

Il semble prématuré de vouloir tirer une conclusion définitive de ces observations. Mais il est intéressant de souligner que la spectroscopie infrarouge permet d'approfondir des hypothèses structurales nouvelles.

Nous essayons, en utilisant des techniques plus élaborées de confirmer l'existence de l'ion complexe représenté sur la figure 2.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) H. SUQUET, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1968.
(2) R. OUAHES (à paraître).
(3) K. NAKAMOTO, J. FUJITA, S. TANAKA et M. KOBAYASKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 18, 1957, p. 4907.
(4) J. FUJITA, A. MARTELL et K. NAKAMOTO, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 339.
(5) V. E. SAHINI et M. DAMASCHIN, *Rev. Chem. Acad. Rep. Populaire Roumaine*, 8 (2), 1963, p. 193.
(6) G. HERZBERG, *Infra Red and Raman Spectra of polyatomic molécules*, D. Van Nostrand Co., New York, N. Y., 1945, p. 178.

(*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Alger, Algérie*
et *Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences de Paris,*
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés magnétiques du composé* $CsFeF_3$. Note (*) de MM. **Josik Portier, Alain Tressaud, René Pauthenet** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

$CsFeF_3$ isotype de la variété hexagonale de $BaTiO_3$ est ferrimagnétique en dessous de 60°K. La structure magnétique proposée rend compte du moment magnétique à saturation à 0°K ($\sigma_0 = 1{,}31\ \mu_B$ par atome-gramme de fer). Le moment paramagnétique ($\mu = 5{,}28\ \mu_B$ par atome-gramme de fer) implique sensiblement pour les ions Fe^{2+} une structure à spin élevé exempte de contribution orbitale.

$CsFeF_3$ a été préparé par action du fluorure ferreux sur le fluorure de césium à 400°C. Il cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres [1] :

$$a = 6{,}158\ \text{Å}, \qquad c = 14{,}855\ \text{Å}.$$

Les extinctions observées et la valeur du rapport c/a montrent que cette phase est isotype de la variété hexagonale du titanate de baryum $BaTiO_3$ (D_{6h}^4, P_{6_3}/mmc). Comme dans tous ses composés fluorés le fer

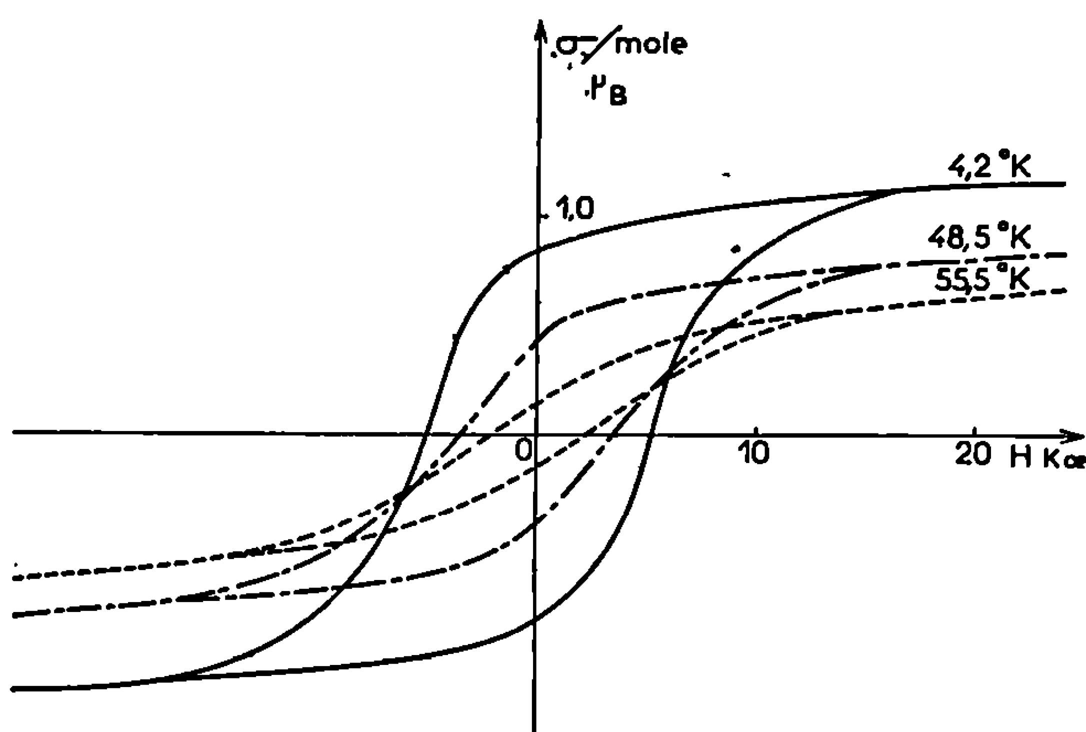


Fig. 1. — Variation du cycle d'hystérésis de $CsFeF_3$.

possède la coordinence 6. Deux tiers des octaèdres FeF_6 sont liés par une face formant ainsi des groupements Fe_2F_9, l'autre tiers est lié par les sommets. Les positions cristallographiques du fer correspondent respectivement aux notations (4 *f*) et (2 *a*). Une telle structure entraîne donc une diversification des sites du fer, diversification qui est à l'origine de propriétés ferrimagnétiques.

L'aimantation σ a été mesurée jusqu'à 4,2°K dans un champ magnétique qui variait de 0 à 24 000 Oe. Même à champ maximal la saturation n'est pas atteinte. Pour chaque température nous avons déterminé l'aimantation à saturation σ_s par extrapolation pour un champ infini des courbes (σ, 1/H). La figure 1 montre la variation du cycle d'hystérésis avec la température. De la variation thermique de l'aimantation à saturation nous avons déduit la valeur du moment magnétique à saturation absolue par atome-gramme de fer $\sigma_0 = 1{,}31\ \mu_B$, ainsi que la température de Curie ferrimagnétique, $\theta_f = 60°K$ (*fig.* 2). La susceptibilité magnétique a été

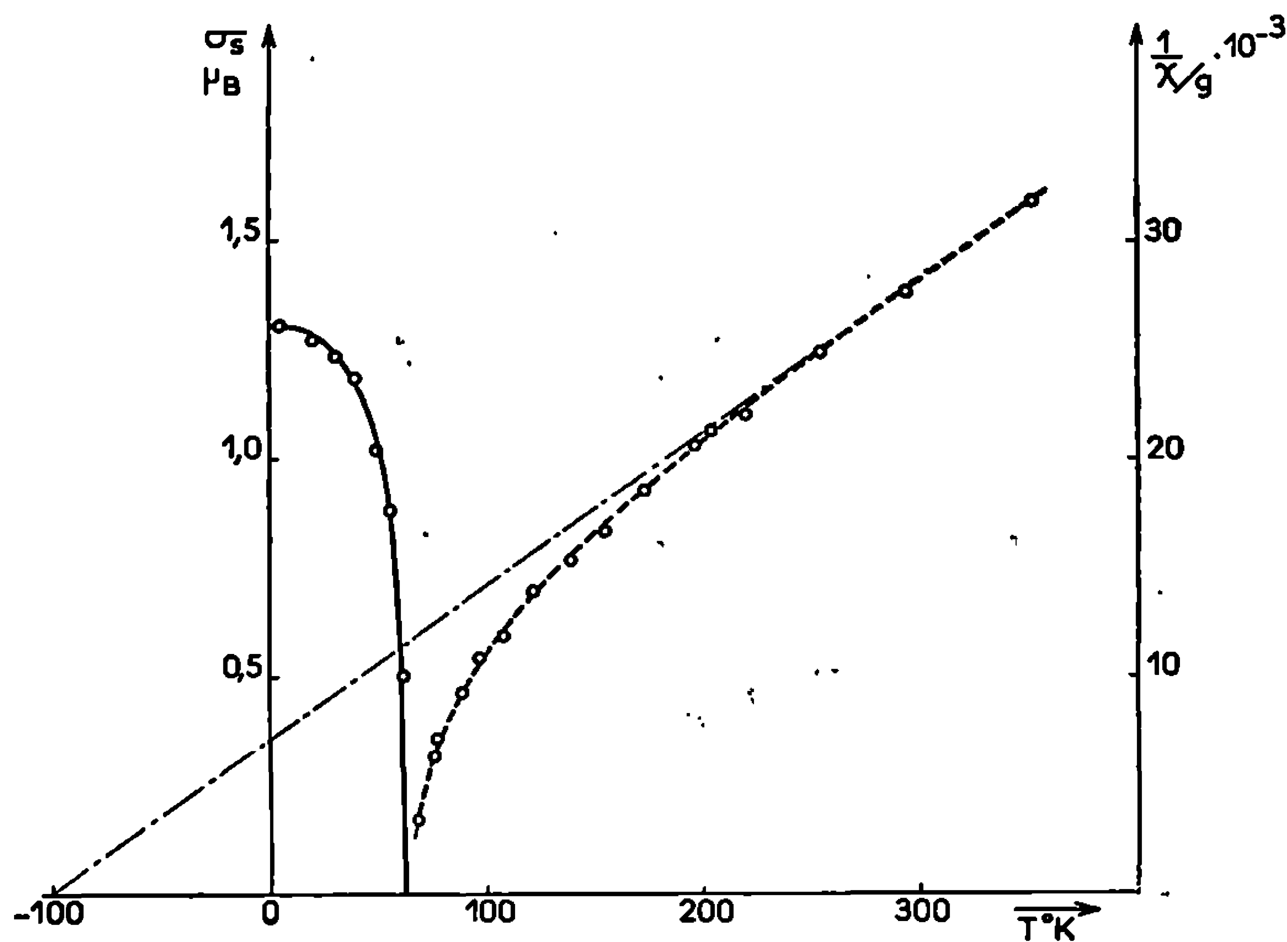


Fig. 2. — Variations thermiques de l'aimantation à saturation et de l'inverse de la susceptibilité.

σ_s (———); $1/\chi$ (- - - - -).

mesurée dans le domaine paramagnétique jusqu'à 350°K. L'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ varie selon une hyperbole (*fig.* 2). L'asymptote de cette hyperbole permet de déterminer la température de Curie paramagnétique ($\theta_p = -100°K$) et le moment effectif par atome-gramme du fer divalent, $\mu = 5{,}28\ \mu_B$, valeur qui est voisine de celle calculée en l'absence de contribution orbitale ($\mu = 4{,}90\ \mu_B$) dans l'hypothèse d'une structure à spin élevé.

On peut penser que par analogie avec les structures magnétiques proposées pour $TlNiF_3$ ([2]) et $RbNiF_3$ [([3]), ([4])] il existe dans le réseau de $CsFeF_3$ deux types d'interactions magnétiques, l'une entre les atomes de fer situés en position (2 *a*) et (4 *f*), l'autre entre ceux situés en (4 *f*) eux-mêmes. Seule l'hypothèse selon laquelle la première est de type anti-

ferromagnétique, la seconde étant de type ferromagnétique semble pouvoir rendre compte des résultats obtenus. Dans ce cas, en effet, l'aimantation théorique à saturation à 0°K ($\sigma_{0\,\text{théor}} = 1{,}33\ \mu_B$) est en excellent accord avec celle obtenue expérimentalement ([5]).

(*) Séance du 21 octobre 1968.

([1]) M. Kestigian, F. D. Leipziger, W. J. Croft et R. Guidoboni, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1462.
([2]) K. Kohn, R. Fukuda et S. Jida, *J. Phys. Soc. Japon*, 22, 1967, p. 333.
([3]) M. W. Shafer, T. R. Mc Guire, B. E. Argyland et B. J. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, 10, 1967, p. 202.
([4]) J. A. Kafalas et J. M. Longo, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 501.
([5]) La D.R.M.E. nous a aidé matériellement pour ce travail.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, 38-*Grenoble, Isère*
et *Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associée au C.N.R.S.,
351, *cours de la Libération*, 33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Tautomérie céto-énolique de β-dicéto-esters : détermination des sites de chélation.* Note (*) de MM. **Pierre Courtot**, **Jacques Le Saint** et Mme **Nicole Platzer**, présentée par M. Charles Dufraisse.

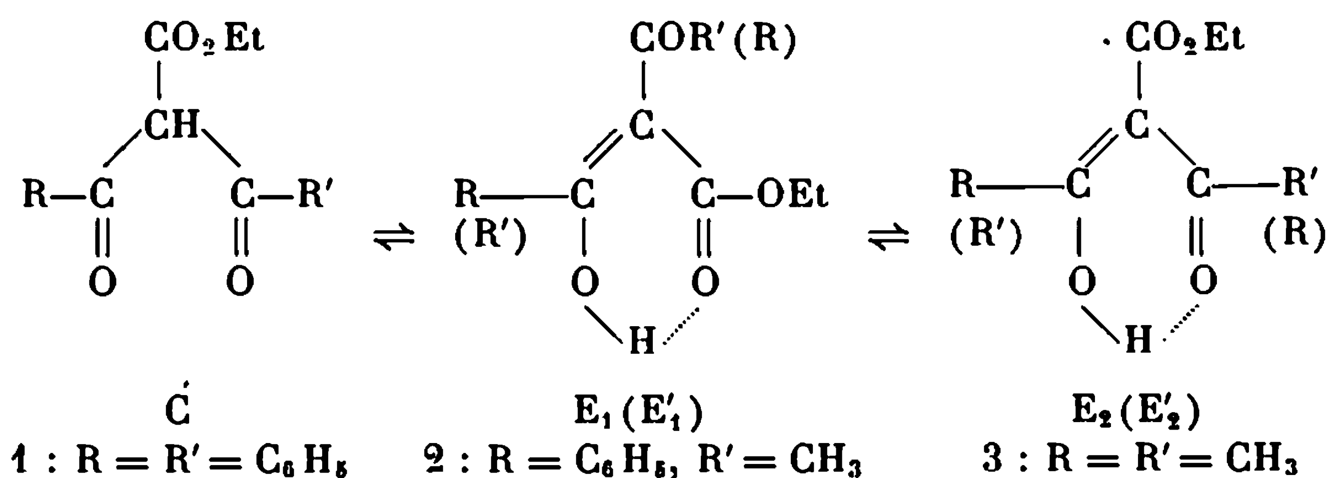
La tautomérie céto-énolique de β-dicéto-esters du type $RCO(R'CO)CHCO_2Et$ a été étudiée dans des solvants de polarités différentes par spectroscopie ultraviolette et infrarouge, par dosage au brome et à l'aide de mesures de cinétique en R. M. N. La structure des énols a été déterminée et on discute l'influence relative des effets électroniques et stériques sur la position des équilibres.

La tautomérie céto-énolique des β-dicéto-esters du type



a fait l'objet d'un nombre très restreint de recherches. Le seul exemple à signaler se rapporte au diacétylacétate d'éthyle 3 ($R = R' = CH_3$), qui a été étudié par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire ([1]). D'autre part, Nonhebel a récemment travaillé sur des triacylméthanes ([2]) et Forsen et Nilsson se sont intéressés à quelques composés tricarbonylés [([1]), ([3]), ([4])]. On pouvait se demander si, dans les composés symétriques tels que le dibenzoylacétate d'éthyle 1 ($R = R' = C_6H_5$) et le diacétylacétate d'éthyle 3 ($R = R' = CH_3$), une chélation vers le carbonyle du groupement ester n'entraînerait pas la présence d'une deuxième forme énolique. C'est ce que nous avons vérifié pour ces deux composés. Nous nous sommes intéressés également au benzoylacétylacétate d'éthyle 2 ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$), qui présente plusieurs énols. En comparant les pourcentages de formes énoliques chez ces trois composés, nous avons mis en évidence les rôles respectifs des différents effets structuraux et en particulier celui de l'effet stérique.

Résultats. — L'ensemble des méthodes utilisées (dosages par le brome, ultraviolet, infrarouge, R. M.N.) nous a permis de définir le pourcentage et la structure de chacun des tautomères existant à l'équilibre dans plusieurs solvants de polarités différentes.



Un composé symétrique ($R = R'$) peut se présenter sous les trois formes C, E_1 et E_2, tandis que pour un composé dissymétrique ($R \neq R'$) il est possible d'envisager l'existence de cinq tautomères C, E_1, E'_1, E_2 et E'_2 selon que l'énolisation se fait vers R—CO ou R'—CO. Le tableau suivant résume quelques-uns des résultats obtenus par R. M. N. (précision voisine de 1 %) et par dosage au brome (détermination du pourcentage total d'énols à ± 1 %).

	1 : $R = R' = C_6H_5$.			2 : $R = C_6H_5$; $R' = CH_3$.			3 : $R = R' = CH_3$.		
	C %.	E_1 %.	E_2 %.	C %.	E %.	E' %.	C %.	E_1 %.	E_2 %.
DMSO....	94	6	–	40	40	20	8	2	90
CH_3CN...	87,6	10,2	2,2	40 (*)	–	–	3 (*)	–	–
$CDCl_3$....	48	40,5	11,5	26	48	26	2	2	96

(*) Dosage par le brome.

Forsen et Nilsson ont montré que le composé diméthylé 3 était énolisé à 100 % dans le tétrachlorure de carbone et à l'état liquide pur ([1]). Ils ont attribué à l'énol unique la structure E_2 et n'ont observé aucune forme dicétonique. Cependant ayant repris cette étude dans d'autres solvants (DMSO, $CDCl_3$), nous avons mis en évidence, outre E_2, deux autres tautomères auxquels nous attribuons les structures C et E_1.

Le benzoylacétylacétate d'éthyle 2 donne des spectres plus complexes, dans lesquels nous pouvons individualiser la forme cétonique C et la somme des énols $E_1 + E_2$ d'une part (E dans le tableau), $E'_1 + E'_2$ d'autre part (E' dans le tableau). La totalité des énols correspond à un pourcentage de 74 % dans le deutériochloroforme. Les formes E, énolisées vers le radical phényle, sont en proportion plus importante que les formes E', énolisées vers le radical méthyle.

La cinétique de l'énolisation du dibenzoylacétate d'éthyle 1, dans différents solvants, met en évidence l'apparition lente de deux énols avec des constantes de vitesse différentes ([5]). La réaction est du premier ordre par rapport à la cétone initiale ($k_1 = 1{,}91 . 10^{-4} s^{-1}$ à 33°C) et nous avons mesuré par R. M. N. les grandeurs thermodynamiques d'activation en travaillant à différentes températures dans $CDCl_3$. Les valeurs trouvées sont les suivantes : $\Delta H^{0\ddagger} = 10{,}1$ kcal.mole^{-1}, $\Delta S^{0\ddagger} = -40$ cal.deg^{-1}.mole^{-1}. Il s'agit donc d'une forte entropie d'activation indiquant une exigence stérique importante dans l'état de transition par rapport au composé de départ. Une fois l'équilibre atteint, le composé diphénylé 1 se présente sous trois formes : une forme dicétonique et deux formes énoliques. L'énol prépondérant et qui apparaît le premier possède la structure E_1, tandis que le second de structure E_2 se forme plus lentement.

Il faut noter que les études effectuées par R. M. N. concernent uniquement la cinétique du processus d'établissement des équilibres. En effet, dans le

cas du dibenzoylacétate d'éthyle par exemple, on constate que les processus d'échange entre les formes C, E_1 et E_2 sont suffisamment lents pour que l'on observe deux signaux distincts pour l'hydrogène énolique, trois quadruplets pour le méthylène de l'ester, trois triplets pour le méthyle correspondant. Ceci permet le dosage et l'identification des formes C, E_1 et E_2.

Discussion. — L'examen de l'ensemble de ces résultats permet de tirer certaines conclusions sur l'importance relative des différents facteurs influant sur la position de l'équilibre de tautomérie céto-énolique chez les β-dicéto-esters étudiés.

Notons tout d'abord la forte influence de la polarité du milieu sur la stabilité des tautomères. En effet, le composé diphénylé 1 est énolisé à 75 % dans le tétrachlorure de carbone et ne l'est qu'à 6 % dans le diméthylsulfoxyde.

Alors que le diacétylacétate d'éthyle 3 est plus énolisé que l'acétylacétone, le dibenzoylacétate d'éthyle 1 l'est nettement moins que le dibenzoylméthane. Ainsi dans le premier cas, la présence du groupement ester augmente par son effet attracteur d'électrons la facilité d'énolisation, tandis que dans le deuxième cas la gêne stérique diminue la stabilité des énols. Ce dernier effet peut également être observé en comparant les composés 1, 2 et 3 dans lesquels le remplacement d'un radical phényle par un radical méthyle augmente la facilité d'énolisation en diminuant l'interaction stérique.

Il a été montré par ailleurs que le dibenzoylméthane est plus énolisé que la benzoylacétone, elle-même plus énolisée que l'acétylacétone [6]. Il en résulte que la présence des radicaux phényle chez le composé diphénylé 1 devrait favoriser, par effet de résonance, le tautomère E_2 par rapport à E_1. Or nous constatons que, dans ce cas, la chélation a lieu de préférence vers le carbonyle ester, puisque l'énol E_1 est en proportion plus importante que E_2. Sachant par ailleurs que l'énolisation des β-céto-esters est plus faible que celle des β-dicétones [7], on en conclut que la stabilisation par résonance est fortement diminuée à cause de la non-planéité de la structure énolique (présence de trois groupements encombrants). L'influence électronique du groupement éthoxycarbonyle devient alors prépondérante. Si la force de chélation n'est pas due essentiellement à l'effet de résonance, nous pensons que la valeur relative de pouvoir accepteur de protons des différents carbonyles peut également déterminer le sens de cette liaison hydrogène intramoléculaire. En effet, des études de Gramstad [8] sur les constantes d'association par liaison hydrogène entre le phénol et différents types de composés carbonylés, nous permettent de classer par ordre décroissant de pouvoir accepteur de protons : $—COCH_3$, $—CO_2Et$, $—COC_6H_5$. Bien que les effets mis en jeu dans l'énolisation des β-dicéto-esters étudiés ici ne soient pas rigoureusement identiques, cette séquence de pouvoir accepteur est compatible avec nos résultats expérimentaux.

Cette étude établit donc que la gêne stérique modifie considérablement le degré et l'orientation de l'énolisation de nos β-dicéto-esters.

Enfin les mesures de cinétique effectuées sur le dibenzoylacétate d'éthyle 1 nous conduisent à proposer, en l'absence de catalyse acide ou basique, l'intervention d'un mécanisme intramoléculaire à quatre centres pour la coupure de la liaison C—H, favorisée par la présence des trois groupements carbonyle adjacents.

(*) Séance du 4 novembre 1968.

(1) S. Forsen et M. Nilsson, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1333.
(2) D. C. Nonhebel, *J. Chem. Soc.*, série C, 1968, p. 676.
(3) S. Forsen et M. Nilsson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1383.
(4) S. Forsen et M. Nilsson, *Arkiv för Kemi*, 19, 1962, p. 569.
(5) P. Courtot, J. Le Saint et N. Platzer, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(6) G. Allen et R. A. Dwek, *J. Chem. Soc.*, série B, 1966, p. 161.
(7) J. L. Burdett et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2105.
(8) T. Gramstad, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 497.

(P. C. et J. L. S. : *Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, avenue Le Gorgeu, 29 N-Brest, Finistère;*
N. P. : *Laboratoire de Chimie organique, École Supérieure de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Passage d'époxydes de benzyloxy-2' ou méthoxyméthoxy-2' chalcones aux flavannediols-3.4.* Note (*) de MM. **Jean Chopin** et **Guiseppe Piccardi**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction par BH_4K des époxydes *trans* des benzyloxy-2' ou méthoxyméthoxy-2' chalcones, suivie d'une élimination acide du groupement protecteur de l'hydroxyle en 2', conduit surtout aux flavannediols-3.4 *trans, cis,* de même que la réduction par AlH_4Li-$AlCl_3$.

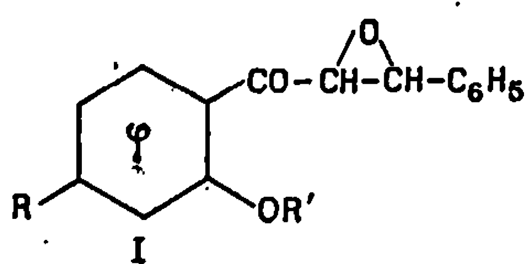
Le traitement acide des époxydes *trans* [1] des benzyloxy-2' [2] ou méthoxyméthoxy-2' [3] chalcones (I) non substituées sur le cycle B conduit aux flavanonols *trans* (II). Nous nous sommes demandés si le même traitement, appliqué aux époxyalcools (III) provenant de la réduction du carbonyle des époxydes précédents, conduirait aux flavannediols-3.4 *trans*-2.3 *cis* (IV) ou *trans*-3.4 (VI).

Nous avons donc recherché tout d'abord une méthode de séparation et de dosage de ces stéréoisomères. Nous avons obtenu des résultats satisfaisants, d'une part avec la chromatographie sur couche mince de gel de silice imprégné de borate de sodium, d'autre part avec la chromatographie en phase vapeur des triméthylsilyléthers. Drewes et Roux [4] avaient montré que seuls les flavannediols *cis*-3.4 présentaient une mobilité électrophorétique en tampon borique et que leur migration en chromatographie sur papier imprégné de borate était inférieure à celle des isomères *trans*-3.4. Nous avons observé le même phénomène sur silice boratée, l'isomère *trans* donnant une tache nette et l'isomère *cis* une traînée. Pour le flavannediol-3.4, R_f 0,60 pour l'isomère *trans, trans* (VI *a*) et 0,30 pour le *trans, cis* (IV *a*) dans benzène-acétone (8 : 3); pour le méthoxy-7 flavannediol-3.4, R_f 0,50 pour l'isomère *trans, trans* (VI *b*) et 0,18 pour le *trans, cis* (IV *b*) dans benzène-acétone (8 : 5). Cette différence très nette de R_f permet une purification aisée par chromatographie préparative. L'obtention par cette voie d'isomères purs nous a permis d'étudier le comportement de leurs triméthylsilyléthers en chromatographie en phase vapeur selon [5].

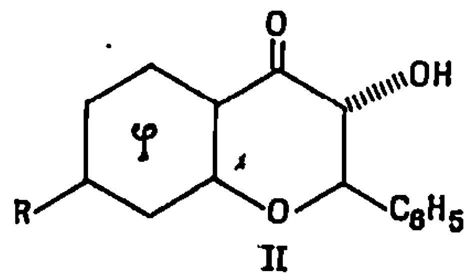
Sur Chromosorb W contenant 1 % de silicone SE 30, les temps de rétention des isomères *trans, trans* sont supérieurs à ceux des isomères *trans, cis.* Chaque isomère ne donnant qu'un seul pic, cette méthode nous a permis de déterminer leurs proportions relatives dans les mélanges obtenus au cours de diverses réactions.

Ainsi la réduction du flavanonol (II *a*) par AlH_4Li [6] dans le tétrahydrofuranne au reflux donne un flavannediol contenant 83 % d'isomère *trans, trans* (VI *a*) et 17 % d'isomère *trans, cis* (IV *a*) tandis que la réduction

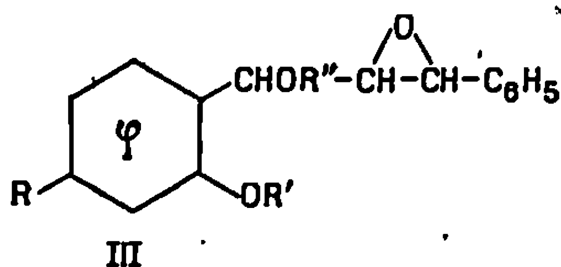
par AlH_4Li-$AlCl_3$ (1 : 7) [7] donne 26 % de *trans*, *trans* et 74 % de *trans*, *cis*; l'isomère prépondérant est facilement isolé à l'état pur par chromatographie sur silice boratée. Les points de fusion des composés ainsi obtenus à partir de (II *a*) et (II *b*) sont conformes aux données de la littérature sauf pour le méthoxy-7 flavannediol-3.4 *trans*, *trans* (VI *b*), F 128° au lieu de 122° [8].



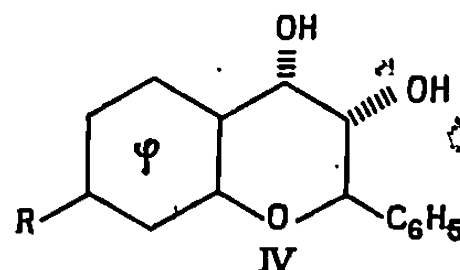
(*a*) R = H, R' = $CH_2C_6H_5$
(*b*) R = OCH_3, R' = $CH_2C_6H_5$
(*c*) R = H, R' = CH_2OCH_3
(*d*) R = OCH_3, R' = CH_2OCH_3



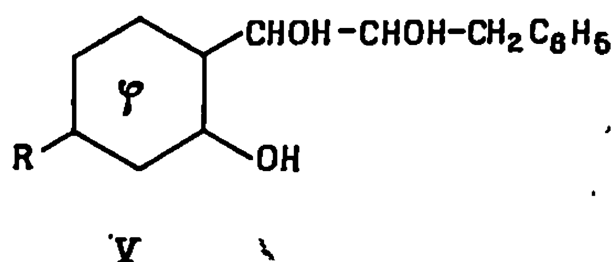
(*a*) R = H
(*b*) R = OCH_3



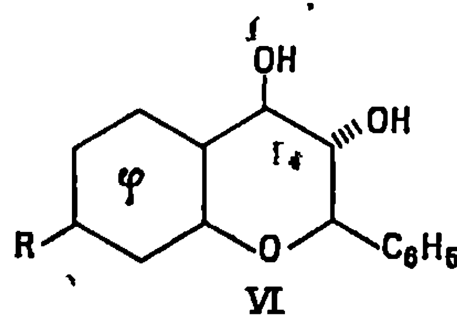
(*a*) R = H, R' = $CH_2C_6H_5$, R" = H
(*b*) R = OCH_3, R' = $CH_2C_6H_5$, R" = H
(*c*) R = OCH_3, R' = $CH_2C_6H_5$, R" = $COCH_3$



(*a*) R = H
(*b*) R = OCH_3



(*a*) R = H
(*b*) R = OCH_3



(*a*) R = H
(*b*) R = OCH_3

Les spectres de R. M. N. (60 Mc, CCl_4) des triméthylsilyléthers confirment les structures proposées, $J_{H_2-H_3}$ étant compris dans tous les cas entre 8 et 9 Hz, $J_{H_3-H_4} \neq 3$ Hz pour les isomères *cis*-3.4 (IV) et 8 Hz pour les *trans*-3.4 (VI).

Nous avons ensuite étudié la réduction par BH_4K des époxychalcones substituées en 2'. L'époxyde *trans* de la benzyloxy-2' chalcone (I *a*) nous a conduits à une huile incristallisable homogène en chromatoplaque (Rdt 80 %). Le spectre de R. M. N. du triméthylsilyléther met en évidence la présence des deux isomères *érythro* (70 %) et *thréo* (30 %) de l'époxy-alcool *trans* (III *a*).

L'attribution de la configuration *érythro* à l'isomère prépondérant résulte du fait que l'hydrogénolyse catalytique de cette huile donne avec un rendement de 70 % l'(hydroxy-2' phényl)-1 phényl-3 propanediol-1.2

érythro (V *a*), F 110°, que nous avions obtenu précédemment ([9]) par réduction de (I *a*) par AlH_4Li et hydrogénolyse. D'autre part, le chauffage de la même huile avec H_2SO_4 2 N-MeOH permet d'isoler le flavannediol-3.4 *trans*, *cis* (IV *a*) (Rdt 13 %). Le même traitement appliqué au produit brut de réduction par BH_4K de l'époxyde *trans* de méthoxyméthoxy-2′ chalcone (I *c*), donne un mélange contenant les flavannediols-3.4 *trans*, *cis* (IV *a*) et *trans*, *trans* (VI *a*) dans les proportions (85 : 15) d'après la chromatographie en phase vapeur après triméthylsilylation. On peut en isoler l'isomère *trans*, *cis* avec un rendement global de 48 %.

Avec l'époxyde *trans* de la méthoxyméthoxy-2′ méthoxy-4′ chalcone (I *d*), la réduction par BH_4K et le même traitement acide conduisent à un mélange (70 : 30) des méthoxy-7 flavanediols-3.4 *trans*, *cis* (IV *b*) et *trans*, *trans* (VI *b*) respectivement, d'où l'isomère *trans*, *cis* est isolé avec un rendement de 60 %.

Ces résultats apparaissant en contradiction avec l'obtention par Sharma, Verma et Bokadia ([10]) du flavannediol-3.4 *trans*, *trans* (VI *a*) par réduction de l'époxyde de benzyloxy-2′ chalcone (I *a*) par AlH_4Li-$AlCl_3$ (1 : 7), nous avons repris l'expérience des auteurs indiens, mais n'avons pu isoler que le flavannediol-3.4 *trans*, *cis* (IV *a*) avec un rendement très faible (5 %). La même technique, appliquée à l'époxyde de méthoxyméthoxy-2′ chalcone (I *c*) nous a encore conduits au même isomère (IV *a*) (Rdt 15 %). La chromatographie en phase vapeur après triméthylsilylation du produit brut de réaction donne les proportions *trans*, *cis*/*trans*, *trans* = 90/10.

De même, la réduction par AlH_4Li-$AlCl_3$ (1 : 7) de l'époxyde de méthoxyméthoxy-2′ méthoxy-4′ chalcone (I *d*) donne 16 % de méthoxy-7 flavannediol-3.4 *trans*, *cis* (IV *b*) pur et les proportions *trans*, *cis*/*trans*, *trans* = 80/20.

La réduction par BH_4K de l'époxyde *trans* de la benzyloxy-2′ méthoxy-4′ chalcone (I *b*) a conduit à un époxyalcool *trans* (III *b*) cristallisé, F 120° (Rdt 80 %), contenant 70 % de forme *érythro* et 30 % de *thréo* d'après le spectre de R. M. N. du triméthylsilyléther. L'acétylation pyridinique nous a permis d'obtenir l'acétate *érythro* (III *c*) à l'état pur, F 104°. Spectre de R. M. N. (60 Me, $CDCl_3$) : $\delta^{TMS}(10^{-6})$, H_1 6,4-6,5 (masqué par les protons aromatiques), H_2 3,37 (quartet), H_3 3,78 (d); J(Hz), H_1H_2 3,2, H_2H_3 2. Ici encore, l'attribution de la configuration *érythro* à l'isomère prépondérant résulte de l'hydrogénolyse catalytique de l'époxyalcool brut qui donne (Rdt 63 %) l'(hydroxy-2′ méthoxy-4′ phényl)-1 phényl-3 propanediol-1.2 *érythro* (V *b*), F 142°, également obtenu par réduction de l'époxychalcone (I *b*) par AlH_4Li et hydrogénolyse.

La réduction par BH_4K de la benzyloxy-2′ méthoxy-4′ chalcone a fourni l'alcool éthylénique *trans*, F 76° (Rdt 75 %) dont l'oxydation par l'acide paranitroperbenzoïque nous a permis d'isoler (Rdt 5 %) l'époxyalcool *thréo*, *trans* (III *b*) à l'état pur, F 130°. Spectre de R. M. N. du triméthylsilyléther (60 Mc, CCl_4) : $\delta^{TMS}(10^{-6})$, H_1 4,86 (d), H_2 2,99 (quartet),

H_3 3,74 (d); J(Hz), H_1H_2 6,4, H_2H_3 1,8. La structure (III *b*) est confirmée par retour à l'époxychalcone (I *b*) par oxydation chromique dans la pyridine (Rdt 75 %).

En conclusion, la réduction par BH_4K des époxydes *trans* de méthoxyméthoxy-2′ chalcones suivie d'un traitement acide constitue une voie d'accès intéressante aux flavannediols-3.4 *trans, cis*.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

(1) J. Chopin et P. Durual, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3350.
(2) R. Bognar et J. Stefanovsky, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 143.
(3) C. Eneback, *Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys.-Math.*, 28, 1963, p. 10; *Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 7972.
(4) *Biochem. J.*, 92, 1964, p. 555.
(5) T. Furuya, *J. Chromatog.*, 19, 1965, p. 607.
(6) R. Bognar et M. Rakosi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 14, 1958, p. 369.
(7) M. M. Bokadia, B. R. Brown, P. L. Kolker, C. W. Lowe, J. Newbould, G. A. Somerfield et P. M. Wood, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4663.
(8) B. R. Brown et J. A. H. Mac Bride, *Ibid.*, 1964, p. 3823.
(9) J. Chopin et G. Piccardi, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 895.
(10) *Chem. and Ind.*, 1966, p. 599.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

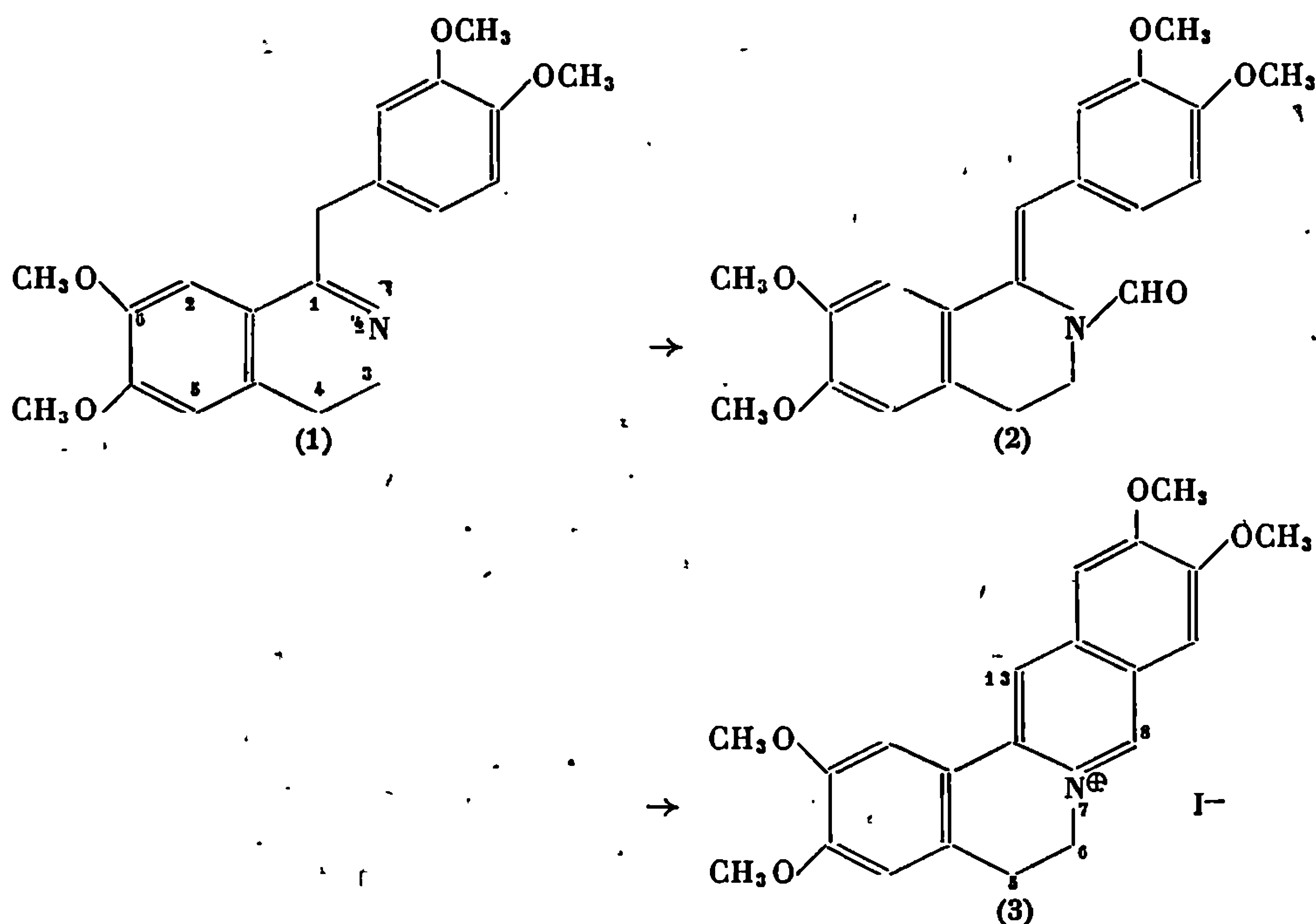
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de benzyl-1 isoquinoléines et dihydro-isoquinoléines en dérivés de la protoberbérine par la réaction de Vilsmeier Haack.* Note (*) de Mme NGOC TEAM LE QUANG THUAN et M. JEAN GARDENT, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le réactif de Vilsmeier Haack (diméthylformamide et oxytrichlorure de phosphore) permet de passer en une seule étape et dans de bonnes conditions de rendement des benzyl-1 isoquinoléines et benzyl-1 dihydro-3.4 isoquinoléines aux sels de déhydro-5.6 protoberbérinium et protoberbérinium respectivement.

Nous avons montré dans une Note antérieure [1] que les benzylidènes-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines N-acylées subissaient sous l'action de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide polyphosphorique une déshydratation conduisant directement aux sels de protoberbérinium correspondants.

C'est ainsi qu'en partant de la dihydropapavérine (1) nous avons obtenu successivement la (diméthoxy-3'.4' benzylidène)-1 diméthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 formyl-2 isoquinoléine (2), puis le sulfate de tétraméthoxy-2.3.10.11 protoberbérinium.

A partir de ce sel nous avons préparé par double décomposition l'iodure correspondant (3) qui nous a servi de sel de référence dans la première partie de ce présent travail.



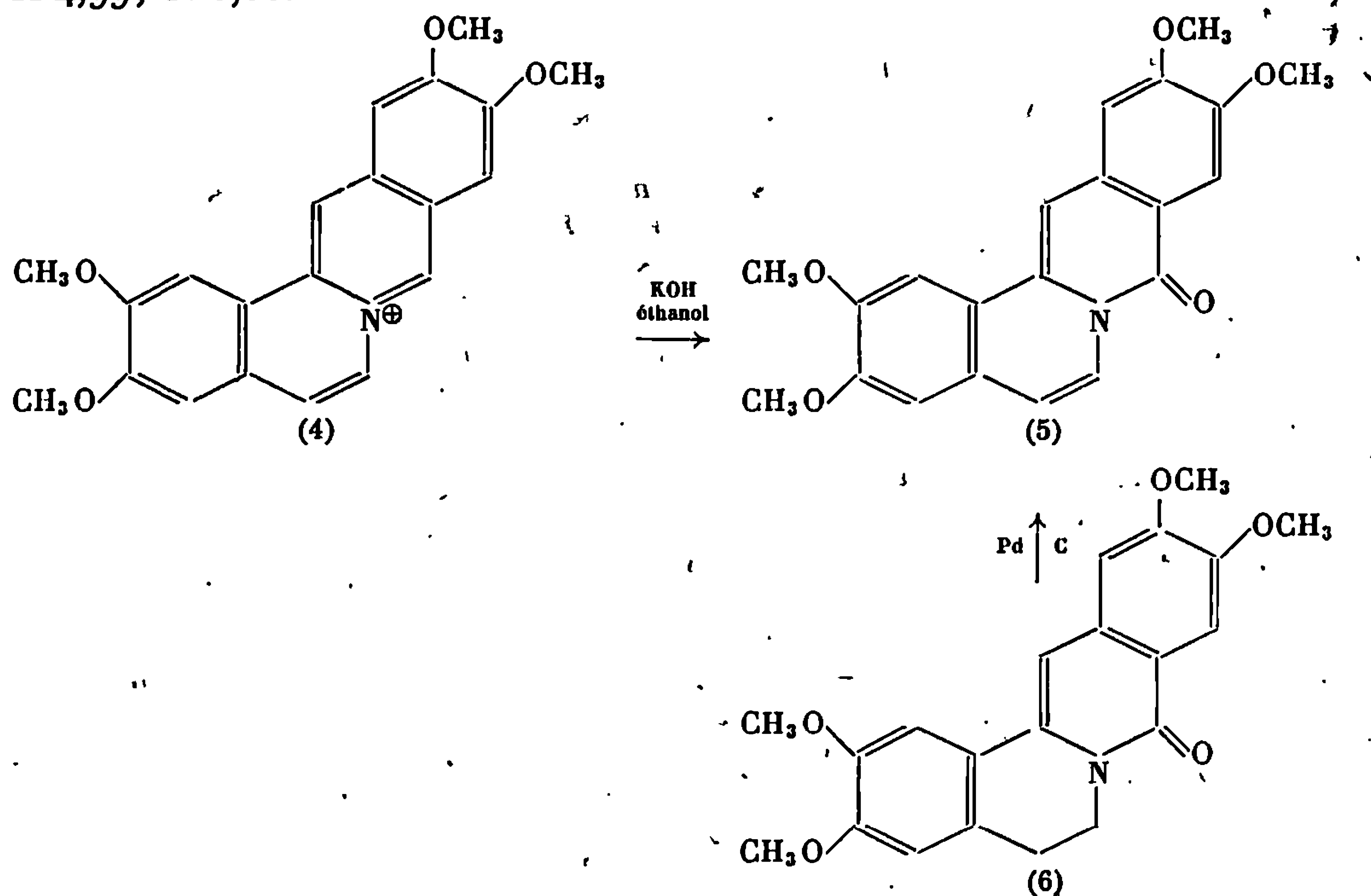
Nous proposons en effet, une autre voie d'accès à des composés du même type en mettant à profit la réaction de Vilsmeier Haack appliquée à des isoquinoléines ou dihydro-isoquinoléines portant en 1 un substi-

tuant de type benzyle. A titre d'exemple, nous décrirons les résultats obtenus en partant de la dihydropapavérine et de la papavérine.

On prépare le réactif de Vilsmeier Haack en mélangeant à basse température le diméthylformamide et l'oxytrichlorure de phosphore, puis on fait réagir ce réactif à température du laboratoire durant quatre jours sur le chlorhydrate de dihydropapavérine. Par simple dilution aqueuse, un sel d'ammonium quaternaire précipite dans le milieu. A partir de celui-ci, il est possible de préparer par double décomposition l'iodure de tétraméthoxy-2.3.10.11 protoberbérinium (3) identifié par comparaison (infrarouge) avec un échantillon authentique préparé comme il a été rappelé au début de cette Note. Le rendement est bon (90 %).

Dans le cas de la papavérine, il est préférable de faire agir le réactif de Vilsmeier Haack sur la base au bain-marie bouillant pendant 2 h. Le sel d'ammonium quaternaire isolé par dilution aqueuse du milieu (Rdt 90 %) est pratiquement insoluble dans l'eau. Il peut être purifié par cristallisation dans l'acide acétique à 50 %. Ce solvant permet également de préparer par double décomposition, soit un nitrate plus facilement cristallisable dans l'eau ou dans le méthanol, soit un bromure.

Nitrate de tétraméthoxy-2.3.10.11 déhydro-5.6 protoberbérinium, $C_{21}H_{20}O_4N, NO_3$, calculé %, C 61,16; H 4,88; N 6,79; trouvé %, C 60,96; H 4,99; N 6,66.



Les sels obtenus sont des sels de tétraméthoxy-2.3.10.11 déhydro-5.6 protoberbérinium (4). En effet, le nitrate est régulièrement réduit par le borohydrure de potassium en milieu hydro-alcoolique au bain-marie en nor-coralydine, ce qui apporte une preuve du squelette *berbinique* du sel

initial. D'autre part, sous l'influence de la potasse alcoolique à 10 % à l'ébullition, il conduit à une lactame qui est l'oxo-8 tétraméthoxy-2.3.10.11 déhydro-5.6.13.13 *a* berbine (5).

Oxo-8 tétraméthoxy-2.3.10.11 déhydro-5.6.13.13 *a* berbine, $C_{21}H_{19}O_5N$, calculé %, C 69,04; H 5,20; N 3,83; trouvé %, C 68,88; H 5,18; N 4,02.

Nous avons pu en effet obtenir, d'autre part, cette même lactame (5) en déshydrogénant l'oxo-8 tétraméthoxy-2.3.10.11 déhydro-13.13 *a* berbine (6) antérieurement décrite [1] par le charbon palladié à 10 % dans le diisopropylbenzène à l'ébullition (196-197°).

La méthode que nous venons de décrire apporte une simplification notable par rapport à celle que nous avions décrite antérieurement puisqu'elle permet d'opérer en un seul temps à partir des benzyl-1 dihydroisoquinoléines. Elle permet par ailleurs d'accéder aux dérivés déshydrogénés correspondants aux benzyl-isoquinoléines qui n'étaient pas accessibles par la voie antérieurement décrite.

Il faut cependant souligner que les conditions expérimentales exactes doivent être judicieusement choisies dans chaque cas particulier, faute de quoi la réaction peut se dérouler d'une façon différente en aboutissant à d'autres types de produits, ce qui fera l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) N. T. Le Quang Thuan et J. Gardent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1966, p. 2401.

(Mme N. T. Le Q. T. : *Pharmacie de l'Hôpital Boucicaut, 78, rue de la Convention, 75-Paris, 15e;*
J. G. : *Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris, 47, quai de la Tournelle, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de désoxynucléosides, par fusion catalytique de désoxy (-2 et -3) hexoses acétylés, avec des bases puriques substituées.* Note (*) de M. **Kostas Antonakis** et Mme **Françoise Leclercq**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La synthèse de nucléosides du désoxy-3 D-galactose et du désoxy-2 D-glucose, par fusion directe des désoxysucres acétylés avec des bases puriques substituées, est rapportée.

Les propriétés antibiotiques et antitumorales de certains désoxynucléosides ont été soulignées ces dernières années par de nombreux travaux [(1) à (4)]. Nous venons d'entreprendre l'étude de la synthèse directe, par fusion du désoxysucre acétylé avec différentes bases puriques substituées, des nucléosides contenant des désoxy (-2 ou -3) hexoses.

Ce même procédé avait été appliqué à la synthèse des nucléosides du glucose (7), du ribose (8), ou encore du désoxy-2 D-ribose (6). Cette méthode adaptée aux désoxyhexoses permet d'éviter la préparation d'acétobromodésoxyhexoses (souvent instables) et surtout, tous les problèmes inhérents à la purification des mélanges obtenus.

L'utilisation des désoxyhexoses (désoxy-2 ou -3) à la place des hexoses nous a conduits aux désoxynucléosides voulus, mais on peut remarquer que les rendements sont variables et dépendent : *a.* du catalyseur; *b.* de la structure du désoxysucre (position du CH_2 par rapport au C_1-OR); *c.* de la base purique substituée, les bases puriques chlorées réagissent plus facilement que les aminopurines et *d.* de la thermostabilité réciproque des désoxysucres et des bases, puriques utilisées. Ces mêmes facteurs, notamment le choix du catalyseur, déterminent également l'orientation anomérique α ou β du nucléoside.

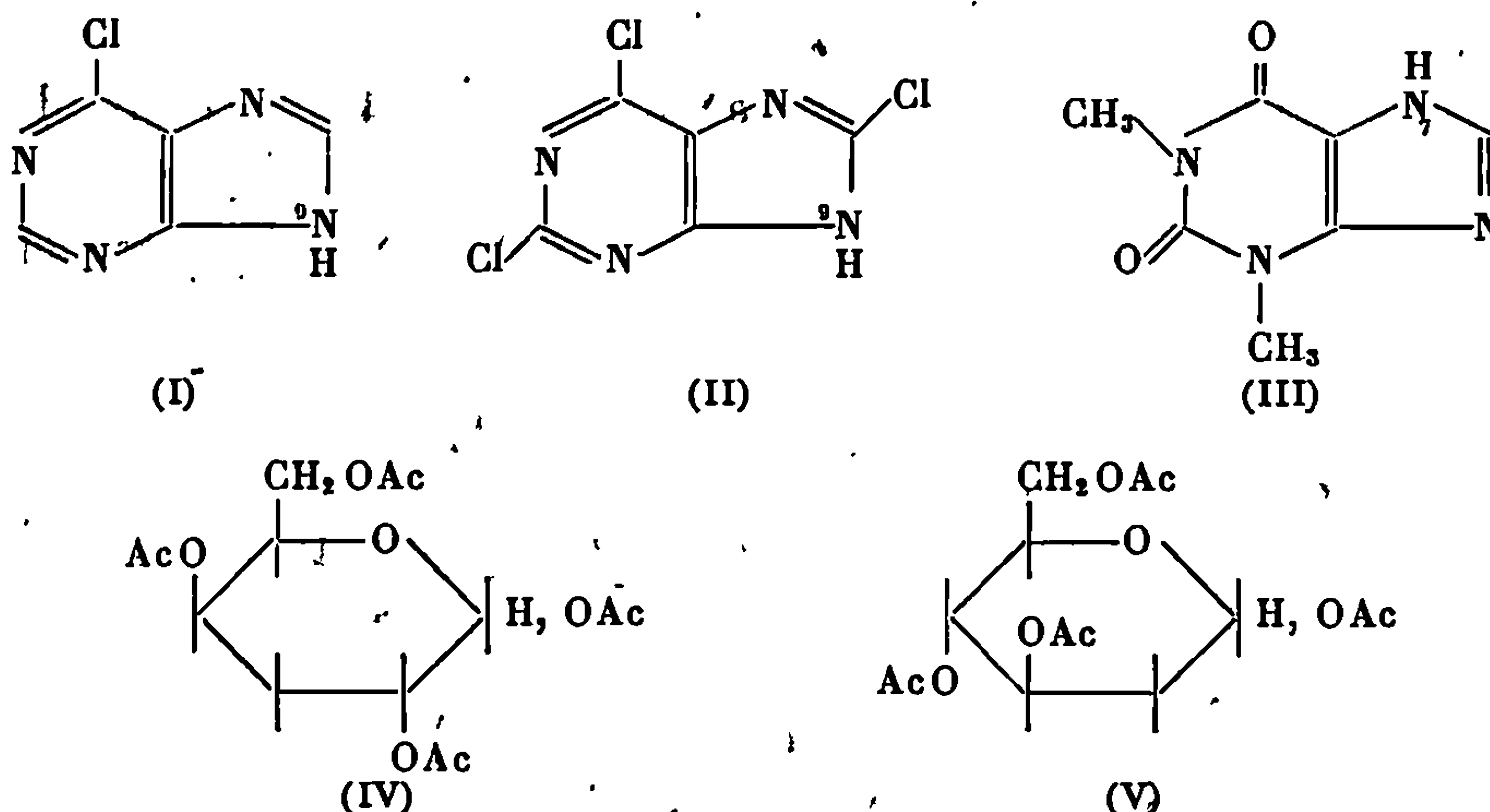
Ainsi, avec le β-tétraacétyl-désoxy-2 D-glucose (V) d'une part, et la théophylline (III) ou la trichloro-2.6.8-purine (II) d'autre part, (N-substitutions) à 150° et en présence de quelques cristaux d'iode, on obtient des mélanges contenant en majorité l'isomère β que l'on isole après purification sur colonne de silicagel, par exemple (tri-O-acétyl-3'.4'.6'-β-D-désoxy-2')-7-théophylline. $[\alpha]_D^{20}$ — 24 (c = 0,1, MeOH); F = 186-188°. Analyse : $C_{19}O_9H_{24}N_4$, calculé %, C 50,50; H 5,30; trouvé %, C 50,65; H 5,24. Dans l'ultraviolet, on décèle un pic à 274 mμ; ε_{274} = 9 230.

On a remarqué en outre que lorsque l'on utilise le α-tétraacétyl-désoxy-2 D-glucose à la place de l'isomère β, on obtient également des mélanges des deux anomères.

On constate donc que les réactions de condensation de ce désoxy-2 glucose acétylé avec les bases puriques dans les conditions décrites, aboutissent à des mélanges des deux isomères. Mais on sait qu'il n'en est pas de même lorsqu'on remplacé les bases puriques par les phénols; on

obtient alors uniquement l'isomère α de l'aryl-désoxy-glucoside [(8), (9)]. La différence de comportement de ce désoxyhexose vis-à-vis des bases puriques et des phénols s'explique par le fait que dans ce dernier cas — formation des aryl-désoxy-2 glucosides — il s'agit d'une O-substitution.

Pour les désoxy-3 hexoses acétylés, nous avons montré que la fusion peut se réaliser avec des rendements voisins de 80 % lorsque l'on utilise l'iode comme catalyseur, que Imai et coll. (10) ont employé dans le cas des nucléosides; on obtient alors, en majorité, l'isomère β.



Ainsi la fusion du tétra-O-acétyl-1.2.4.6 désoxy-3-β-D-galactopyranose (IV) avec la chloro-6 purine (I) à 130-140° pendant 20 mn et en présence de quelques cristaux d'iode a abouti à la chloro-6 (tri-O-acétyl-2'.4'.6' désoxy-3'-D-galactosyl)-9-purine. $[\alpha]_E^{20}$ — 19 (c = 0,3, MeOH); F 60-70°. Analyse : $C_{17}O_7H_{19}N_4Cl$, calculé %, C 47,78; H 4,51; N 13,13; trouvé %, C 47,22; H 4,69; N 13,92. Dans l'ultraviolet, on décèle un pic à 265 mμ; ε_{265} = 8 570.

Le même β-tétraacétyl-désoxygalactose (IV) avec la trichloro-2.6.8 purine (II) a donné la trichloro-2.6.8 (tri-O-acétyl-2'.4'.6' désoxy-3-β-D-galactosyl)-9-purine. $[\alpha]_D^{20}$ — 9 (c = 0,3, MeOH); F 175-178°. Dans l'ultraviolet, on note un maximum d'absorption à 250 mμ; ε_{250} = 7 460. Analyse : $C_{17}O_7H_{17}N_4Cl_3$, calculé %, C 41,20; H 3,4; N 11,3; trouvé %, C 40,91; H 3,5; N 11,4.

Avec la théophylline (III), ce même désoxyhexose acétylé (IV) a conduit à la (tri-O-acétyl-2'.4'.6' désoxy-3 galactosyl)-7-théophylline. $[\alpha]_D^{20}$ — 13 (c = 0,2, MeOH); F 105-106°. Dans l'ultraviolet, on décèle un pic à 274 mμ; ε_{274} = 9 800. Analyse : $C_{19}O_9H_{24}N_4$, calculé %, C 50,50; H 5,3; trouvé %, C 50,76; H 5,5.

On remarque que, contrairement aux autres bases puriques étudiées, avec lesquelles la substitution s'effectue en 9, la théophylline conduit à des N_7-nucléosides.

La purification des nucléosides obtenus après la fusion s'effectue également sur colonne de gel de silice.

Enfin, cette étude nous a permis de constater que la réactivité des bases puriques utilisées décroît dans le sens : trichloro-2.6.8 purine, chloro-6 purine, théophylline. En ce qui concerne le choix du catalyseur — qui détermine en outre la prédominance de l'anomère formé — on a obtenu des rendements très satisfaisants avec l'iode, tandis que l'acide *p*-toluène sulfonique favorise les polymérisations et conduit ainsi à des mélanges dont il n'est pas aisé de séparer les divers constituants.

(*) Séance du 4 novembre 1968.

(1) J. J. Brink et G. A. Le Page, *Cancer Res.*, 24, 1964, p. 312.
(2) A. P. Martinez, W. W. Leb et L. Goodman, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3263.
(3) W. W. Zorbach et S. Saeki, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2018.
(4) J. D. Dutcher, *Adv. Carboh. Chem.*, 18, 1963, p. 259.
(5) Y. Ishido et T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, n° 9, 1961, p. 1347. — Y. Ishido, A. Hosono, S. Isome, A. Maruyama et T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, n° 9, 1964, p. 1389.
(6) M. J. Robins, W. A. Bowles et R. K. Robins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, n° 6, 1964, p. 1251.
(7) Y. Ishido, T. Matsuba, A. Hosono, K. Fujii, H. Tanaka, K. Iwabuchi, S. Isome, A. Maruyama, Y. Kikuchi et T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, n° 11, 1965, p. 2019.
(8) F. Shafizadeh et M. Stacey, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4612.
(9) K. Antonakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (sous presse).
(10) K. Imai, A. Nohara et M. Honjo, *Chem. Pharm. Bull. Japan*, 14, 1966, p. 1377.

(*Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer du C. N. R. S.*, *94-Villejuif, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les constituants amers du* Brucea amarissima : *structures des brucéines* D *et* E. Note de Mmes **Judith Polonsky**, **Zoya Baskevitch**, MM. **Bhupesh Das** et **Johannes Müller**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Plusieurs constituants amers ont été isolés des graines du *Brucea amarissima* (Simarubacée). L'étude de la structure de trois d'entre eux, appelés brucéines A, B et C et auxquelles les formules (I *a*), (I *b*) et (I *c*) ont été respectivement attribuées, a fait l'objet d'une publication antérieure ([1]).

Dans cette Note, nous décrivons trois nouveaux constituants amers que nous appelons brucéines D, E et F. Les résultats obtenus conduisent à proposer les structures (II *a*) et (III *a*) respectivement à la brucéine D et E.

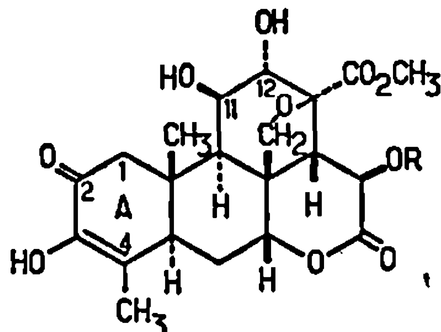
Brucéine D, F 285-290°, $[\alpha]_D$ — 21° (pyridine). Sa formule brute $C_{20}H_{26}O_9$ a été déterminée par spectrométrie de masse à haute résolution (« A. E. I. M S 9 ») (pic moléculaire à *m*/*e* 410,1580; calculé pour $C_{20}H_{26}O_9$: 410,1576). Les spectres infrarouge et ultraviolet de la brucéine D montrent la présence d'une δ-lactone et d'une cétone α, β-insaturée (bandes à 1712, 1655 et 1623 cm^{-1} et maximum à 241 nm).

La brucéine D possède cinq fonctions alcool dont trois sont facilement acétylables. Le traitement de la brucéine D par un mélange d'anhydride acétique-pyridine conduit, en effet, au *triacétate* (II *b*), $C_{26}H_{32}O_{12}$ (M^+= 536), F 185-190°/240-245°, qui présente en infrarouge des bandes OH.

L'examen du spectre de R. M. N. ([2]) de ce dérivé triacétylé (II *b*) montre que la brucéine D a le même squelette de base que tous les autres constituants amers des Simarubacées en C_{20} ([3]) et qu'elle possède un groupement α-cétol conjugué dans le cycle A. Le spectre de R. M. N. du triacétate (II *b*) révèle, en effet, le triplet caractéristique du proton H_7 vers 310 Hz et présente, en plus de signaux provenant de trois groupements acétyles [à 133 Hz (6 H) et à 119 Hz (3 H)], ceux attribuables à deux méthyles tertiaires (singulets à 78 et 84 Hz) et à un méthyle vinylique (singulet élargi à 117 Hz). Les déplacements chimiques de ce dernier groupement, du proton H_1 (singulet à 324 Hz) et du proton H_3 (multiplet à 363 Hz) sont tout à fait comparables à ceux observés dans le cas des constituants amers des Simarubacées dont le cycle A a une structure identique ([4]). La structure du cycle A se trouve confirmée par les données de la spectrométrie de masse ([5]).

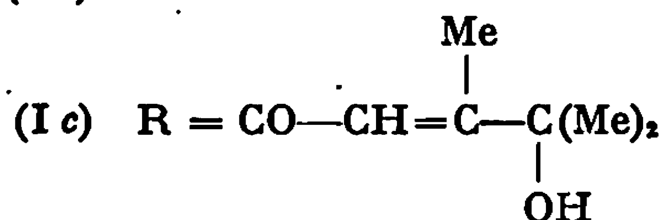
La présence d'un hydroxyle β axial secondaire en $C_{(11)}$ et d'un hydroxyle tertiaire en $C_{(14)}$, qui n'ont pas été acétylés dans le triacétate (II *b*), ressort des faits suivants : *a*. L'oxydation du triacétate (II *b*) par CrO_3/acétone conduit à la *cétone* (II *c*), $C_{26}H_{30}O_{12}$ (M^+= 534), F 259-262°, (D. C. : $\Delta_{\varepsilon_{310}}$ = — 0,99). Son spectre infrarouge révèle une bande OH due, sans doute, à la présence d'un hydroxyle tertiaire et son spectre

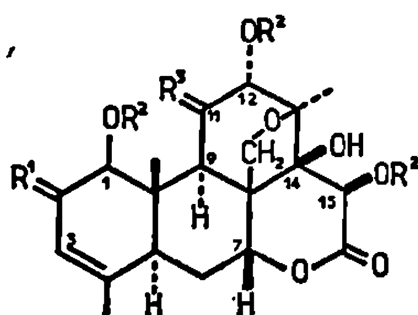
de R. M. N. (*fig.* 1) fait apparaître des singulets (1 H chacun) à 207 et 290 Hz attribuables respectivement aux protons H_9 et H_{12}. *b.* Le proton H_{15}, absorbant à champs plus faible que les autres protons du même type, donne un doublet ($J_{14,15} = 12,5$ Hz) dans le cas des brucéines A, B et C, alors qu'il apparaît comme *singulet* dans les spectres de la brucéine D

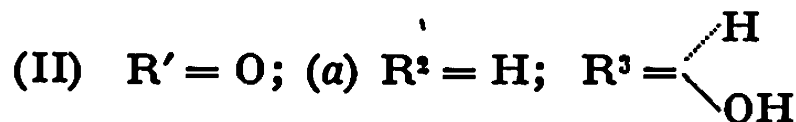






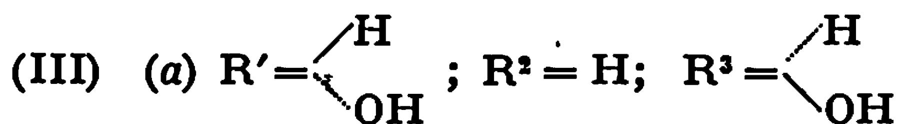


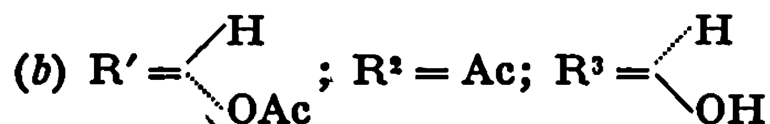


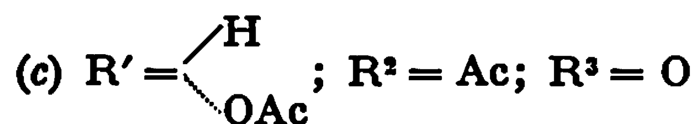


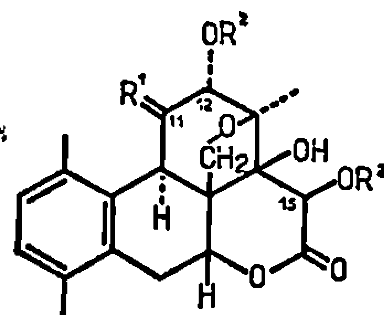


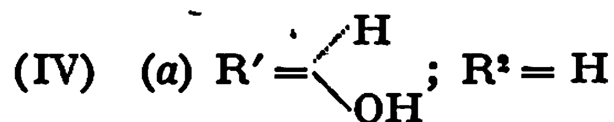


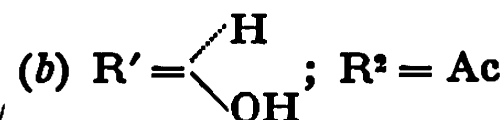












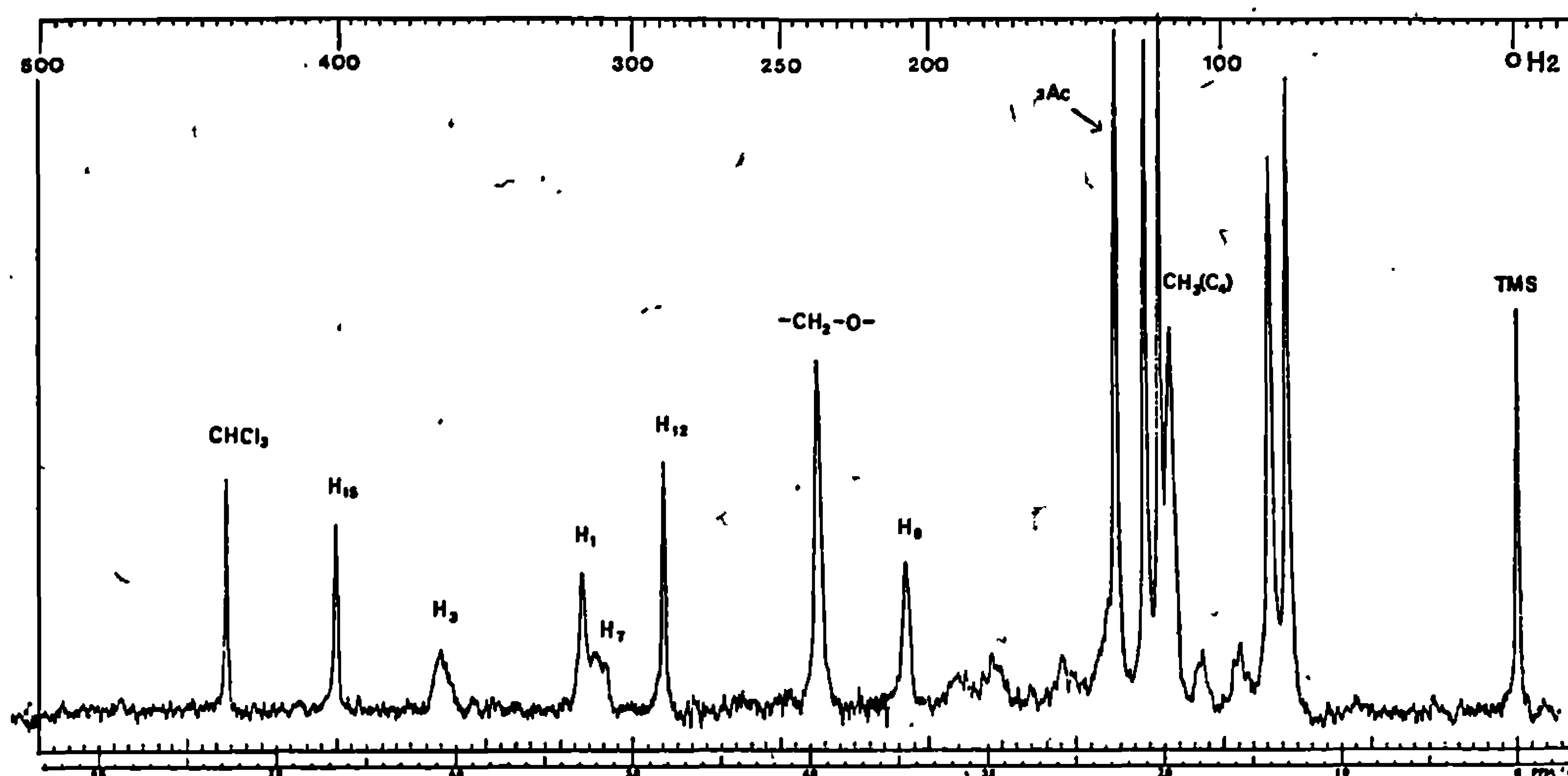


triacétylée (II *b*) et de son produit d'oxydation (II *c*), à 367 et 400 Hz respectivement. ([6]). L'absence d'un proton en $C_{(14)}$ laisse supposer que l'OH tertiaire est situé en cette position.

Le neuvième atome d'oxygène de la brucéine D (II *a*), dont les résultats exposés n'ont pas rendu compte, doit être engagé dans un groupement $-CH_2-O-$ formant un éther cyclique en position 8,13. La brucéine D et ses dérivés révèlent, en effet, en R. M. N. des signaux caractéristiques d'un système AB ou A_2 attribuables à un tel groupement : deux doublets

à 277 et 236 Hz (J = 8 Hz) dans le cas du triacétate (II *b*) et un singulet élargi à 238 Hz dans celui du composé (II *c*).

La *brucéine E*, F 260-264°, $[\alpha]_D + 25°$ (pyridine), $C_{20}H_{28}O_9$ ($M^+ = 412$) est la dihydro-2 brucéine D, comme le montrent les faits suivants : *a*. La brucéine E ne présente pas d'absorption ultraviolette notable au-dessus de 220 mμ et son spectre infrarouge ne présente qu'une seule bande CO à 1712 cm^{-1} (δ-lactone). *b*. L'acétylation de la brucéine E conduit au *tétraacétate* (III *b*), $C_{28}H_{36}O_{13}$ ($M^+ - 60 = 520$), F 250-254°. L'oxydation de ce dernier par le réactif de Jones fournit la *cétone* (III *c*),



$C_{28}H_{36}O_{12}$ ($M^+ - 60 = 518$), F 249-251°. Les spectres de R. M. N. des composés (II *b*) et (II *c*) diffèrent respectivement de ceux de (III *b*) et de (III *c*) essentiellement par les déplacements chimiques des protons de leur cycle A; on observe pour ces derniers les pics de résonance du méthyle vinylique à 101 Hz, du proton H_1 à 306 Hz et du proton H_3 à 326 Hz. *c*. L'oxydation de l'hydroxyle allylique de la brucéine E (III *a*) par MnO_2 fournit la brucéine D (II *a*).

Comme tous les constituants amers des Simarubacées qui possèdent une fonction α-glycol et une double liaison sur le cycle A, la brucéine E (III *a*) donne par une double déshydratation acido-catalysée un composé avec un cycle A benzénique et que nous appelons *brucéol* (IV *a*) ([7]), $C_{20}H_{24}O_7$ ($M^+ = 376$), F 185-190°, $[\alpha]_D + 20°$ (pyridine). Sa structure ressort de l'étude du spectre de R. M. N. du *diacétate de brucéol* (IV *b*), $C_{24}H_{28}O_9$ ($M^+ = 460$), F 225-230°.

Un dosage à l'acide périodique confirme la présence de deux fonctions α-glycol dans le brucéol (IV *a*).

Comme c'est le cas pour les composés (II *b*) et (III *b*), l'hydroxyle β-axial en $C_{(11)}$ du diacétate de brucéol (IV *b*) peut être oxydé, ce qui

conduit à la *cétone* (IV *c*), $C_{24}H_{26}O_9$ ($M^+ = 458$), F 227-231°, présentant une bande OH en infrarouge.

L'ensemble des résultats est en accord avec les structures (II *a*) et (III *a*) respectivement pour les brucéines D et E. Celles-ci sont les premiers constituants amers des Simarubacées qui possèdent un groupement α-glycol en position 14, 15. Cette fonction pourrait se former à partir de la double liaison en 14, 15 (ou l'époxyde correspondant) de l'apœuphol, précurseur biogénétique supposé de ces triterpénoïdes dégradés ([8]). La présence simultanée dans *Brucea amarissima* de composés ayant des fonctions oxygénées en 1, 2 et en 2, 3 pourrait avoir une signification biogénétique quant à leur formation à partir d'un précurseur commun possédant une fonction oxygénée en position 3.

La structure de la *brucéine F*, F 238-240°, $[\alpha]_D + 22°$ (pyridine), $C_{20}H_{28}O_{10}$ (calculé : 428,1682; trouvé : 428,1692), est à l'étude ([9]).

([1]) J. Polonsky, Z. Baskevitch, A. Gaudemer et B. C. Das, *Experientia*, 23, 1967, p. 424. Le brusatol, étudié par K. Y. Sim, J. Sims et T. A. Geissman, *J. Org. Chemistry*, 33, 1968, p. 429, possède un groupement méthyl-3 buténoyle en $C_{(15)}$.

([2]) Tous les spectres de R. M. N. ont été mesurés à 60 Me dans le $CDCl_3$ par Mme L. Alais.

([3]) J. Polonsky, *Planta med.*, suppl., 1966, p. 107.

([4]) A. Gaudemer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 406.

([5]) J. L. Fourrey, B. C. Das et J. Polonsky, *Org. Mass. Spectrom.* (sous presse).

([6]) Le déplacement paramagnétique observé pour le proton H_{15} du composé (II *c*) est en bon accord avec la présence d'un carbonyle en $C_{(11)}$; voir ([4]).

([7]) Celui-ci est accompagné d'une faible quantité de l'iso-brucéol, épimère en $C_{(9)}$. Ce centre est, en effet, épimérisable, comme le montre l'incorporation de deutérium lors de la réaction avec DCl dans D_2O.

([8]) J. Moron et J. Polonsky, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 385.

([9]) La brucéine G, isolée de *Brucea sumatrana*, a été étudiée par G. R. Duncan et D. B. Henderson, *Experientia*, 24, 1968, p. 768, qui ont aussi identifié un des constituants de cette espèce à la brucéine D.

(J. P., Z. B. et B. D. : *Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne;*
J. M. : *Depart. Pharmaz., CIBA, Bâle, Suisse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et hydrogénation de dihydro-1 H-benzo-(b) azépines substituées.* Note (*) de MM. **René Tiollais, Armand Lattes, Hervé Bouget, Jean Huet** et **Jean Bonnic**, présentée par M. Henri Normant.

Les aminoalcools éthyléniques du type


$C_6H_5(R)N{-}CH(R')C(OH)(R'')CH{=}CH{-}R'''$

se déshydratent sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué en se cyclisant en dihydro-2.5-1 H-benzo-(b) azépines substituées dont la double liaison du cycle est réductible par l'hydrogène en présence de nickel de Raney.

1. Préparation des aminoalcools du type


$C_6H_5(R)N{-}CH(R')C(OH)(R'')CH{=}CH{-}R'''$.

Ils ont été préparés par l'un de nous [1] suivant la méthode de Normant et Crișan [2] par action d'un magnésien vinylique sur une aminocétone, elle-même obtenue en milieu hydroalcoolique bicarbonaté suivant une technique adaptée de Verkade [3]. La purification des aminoalcools par distillation fractionnée s'étant avérée insuffisante, leur traitement à la semi-carbazide selon [4] a été nécessaire pour éliminer complètement l'aminocétone résiduelle. Au cours de cette étude, nous avons été amenés à préparer un certain nombre de ces aminoalcools ne figurant pas, à notre connaissance, dans la littérature.

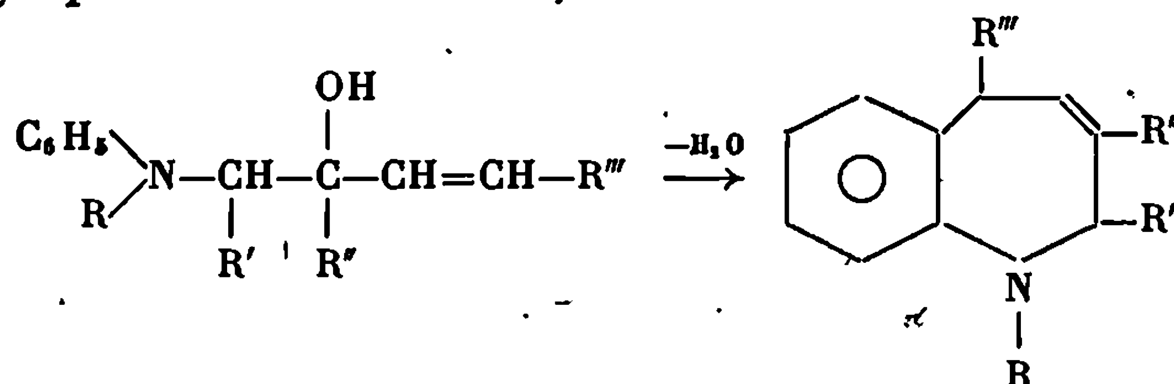

$C_6H_5(R)N{-}CH(R')C(OH)(R'')CH{=}CH{-}R'''$.

R.	R′.	R″.	R‴.	$É_p$ (°C).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).
CH_3	H	CH_3	CH_3	$105/_{0,40}$	$1,5531/_{17}$	$1,0123/_{17}$	69
CH_3	H	CH_3	H	$99/_{0,40}$	$1,5575/_{20}$	$1,0221/_{20}$	68
CH_3	H	C_2H_5	CH_3	$107/_{0,45}$	$1,5462/_{22}$	$0,9970/_{20}$	71
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$106/_{0,40}$	$1,5480/_{21}$	$1,0002/_{21}$	71
C_2H_5	H	CH_3	CH_3	$94/_{0,35}$	$1,5463/_{22}$	$0,9973/_{22}$	74

2. Préparation des dihydro-2.5-1 H-benzo (b) azépines substituées. — Lors des premiers essais de cyclisation par déshydratation des aminoalcools précédemment cités, il a été remarqué [5] que les meilleurs rendements sont obtenus avec l'acide chlorhydrique en solution aqueuse à 1,66 % à l'ébullition à reflux pendant 1 h; c'est donc ce mode opératoire que nous avons retenu.

L'utilisation de méthodes physicochimiques, en particulier, l'infrarouge et la résonance magnétique nucléaire a permis d'envisager la formation de dihydro-2.5-1 H-benzo-(b) azépines substituées.

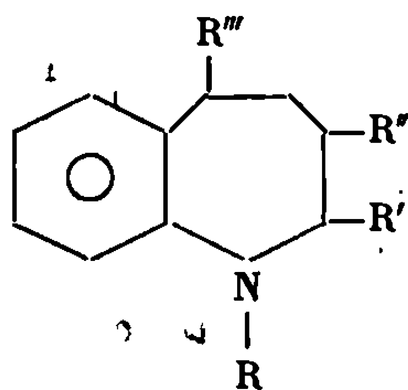
Il semble que l'on puisse invoquer un mécanisme d'attaque électrophile du noyau aromatique par le carbocation provenant de la transposition allylique de l'aminoalcool,



Les différents produits ainsi préparés sont rassemblés dans le tableau suivant :

R.	R'.	R''.	R'''.	É$_p$ (°C).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).	F (°C) picrate.
CH_3	H	CH_3	CH_3	83/0,30	1,5597/22	0,9996/22	67	150
CH_3	H	CH_3	H	72/0,40	1,5669/24	1,0075/24	50	140
CH_3	H	C_2H_5	CH_3	80/0,30	1,5552/19	0,9926/10	70	90
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	84/0,40	1,5555/18	0,9907/18	63	143
C_2H_5	H	CH_3	CH_3	91/0,75	1,5486/24	0,9785/24	64	145

3. Hydrogénation catalytique des benzoazépines. — L'hydrogène sous pression atmosphérique et à température ambiante, en présence de nickel de Raney, sature la double liaison du cycle contenant l'atome d'azote et nous avons ainsi pu préparer les produits suivants :



R.	R'.	R''.	R'''.	É$_p$ (°C).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).	F (°C) picrate.
CH_3	H	CH_3	CH_3	69/0,15	1,5425/21	0,9665/21	89	140
CH_3	H	CH_3	H	67/0,35	1,5468/21	0,9659/21	80	143
CH_3	H	C_2H_5	CH_3	78/0,2	1,5420/18	0,9677/18	80	—

(*) Séance du 22 juillet 1968.

(¹) H. Bouget, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2061.
(²) H. Normant et C. Crisan, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1946.
(³) P. E. Verkade, J. Lieste et E. C. G. Werner, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 64, 1945, p. 289.
(⁴) P. Caubère, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 152.
(⁵) H. Bouget, *Thèse doctorat ès se. ph.*, Rennes, 1963.

(Laboratoire de Chimie organique et de Pharmacie chimique, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie, avenue du Professeur-Bernard, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine et Laboratoire de Pétroléochimie, Faculté des Sciences, route de Narbonne, 31-Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, des p-nitrophénylsulfures.* Note (*) de MM. Michel Leguyader et André Darchen, présentée par M. Henri Normant.

Poursuivant l'étude de la réduction, sur cathode de mercure, à potentiel contrôlé, des nitrobenzènes substitués [(1), (2)] et dans le but de préciser le mécanisme de réduction des nitroalcoxybenzènes (1b), nous avons examiné le comportement des *p*-nitrophénylsulfures : *p*-$NO_2C_6H_4SR$, avec R = H, CH_3, C_2H_5 et C_6H_5.

1. Études préliminaires. — Lorsque R est différent de H, les polarogrammes de ces composés présentent, en milieu acide, deux vagues rapprochées à 4 et 6 F; l'accroissement du pH sépare les deux vagues, la seconde disparaissant en milieu neutre. Le *p*-nitrothiophénol se comporte d'une façon particulière : en milieu acide, l'aspect du polarogramme est celui d'un S renversé, présentant un front vertical à — 120 mV E. C. S., un minimum à — 460 mV, puis un palier correspondant à une réduction à 6 F; en milieu neutre, la hauteur de vague correspond à 4 F mais le groupement SH provoque la décharge catalytique du solvant (3).

Les mesures coulométriques, effectuées sur nappe de mercure, à potentiel contrôlé, sur 3.10^{-4} mole de substance, confirment et complètent les résultats polarographiques. Comme le *p*-nitrophénol, le *p*-nitrothiophénol se réduit directement à 6 F, quelles que soient les conditions expérimentales. Mais, si R $\neq$ H, le choix judicieux du potentiel cathodique permet d'obtenir, même en milieu acide, deux stades de réduction distincts, à 4 ou 6 F, ce qui différencie les substituants SR des substituants OR (1b). Une étude systématique montre cependant que le stade hydroxylamine (4 F) est instable en milieu acide et évolue simultanément en un composé aisément réductible, d'une part, et en un composé très difficilement réductible, d'autre part; ces modes d'évolution seront précisés plus loin.

2. Réductions préparatives. — Les réductions préparatives sont effectuées sur 2.10^{-2} mole de substance, dans les conditions expérimentales optimales pour correspondre au résultat coulométrique théorique.

— Le *p*-nitrothiophénol est réduit en *p*-aminothiophénol (F 45°) (4), à — 250 mV E. C. S., en milieu H_2SO_4N + éthanol (1/1). Dans le même milieu, mais à — 900 mV, on obtient, avec des rendements presque quantitatifs, la *p*-méthylthioaniline, caractérisée à l'état de dérivé N-acétylé, F 130° (5); la *p*-éthylthioaniline (dérivé N-acétylé, F 116°) (5) et la *p*-phénylthioaniline (F 96°) (6).

— Les hydroxylamines correspondant à R = CH_3 ou C_2H_5 sont préparées, en milieu $CH_3CO_2NH_4M$ + éthanol (1/1), à — 700 mV. La *p*-méthylthiophénylhydroxylamine fond à 108° [litt. (7) : F 85°]; ν_{OH} = 3 583 cm^{-1}, ν_{NH} = 3 314 cm^{-1}, dans CCl_4 ; isobenzaldoxime ($C_{14}H_{13}NOS$) : F 150°.

La *p*-éthylthiophénylhydroxylamine ($C_8H_{11}NOS$) fond à 86° ; $\nu_{OH}=3\,581\ cm^{-1}$, $\nu_{NH}=3\,317\ cm^{-1}$) ; l'azoxy correspondant (diéthylthio-4.4' azoxybenzène) fond à 98° [8]. La *p*-phénylthiophénylhydroxylamine ($C_{12}H_{11}NOS$) est préparée, à — 800 mV, en solution-tampon de pH 5 + éthanol (1/1); elle fond à 67° ; $\nu_{OH}=3\,579\ cm^{-1}$, $\nu_{NH}=3\,318\ cm^{-1}$; le diphénylthio-4.4' azoxybenzène ($C_{24}H_{18}N_2OS_2$) fond à 120°.

En raison des difficultés d'isolement, les rendements en hydroxylamine libre sont seulement de 80 % environ.

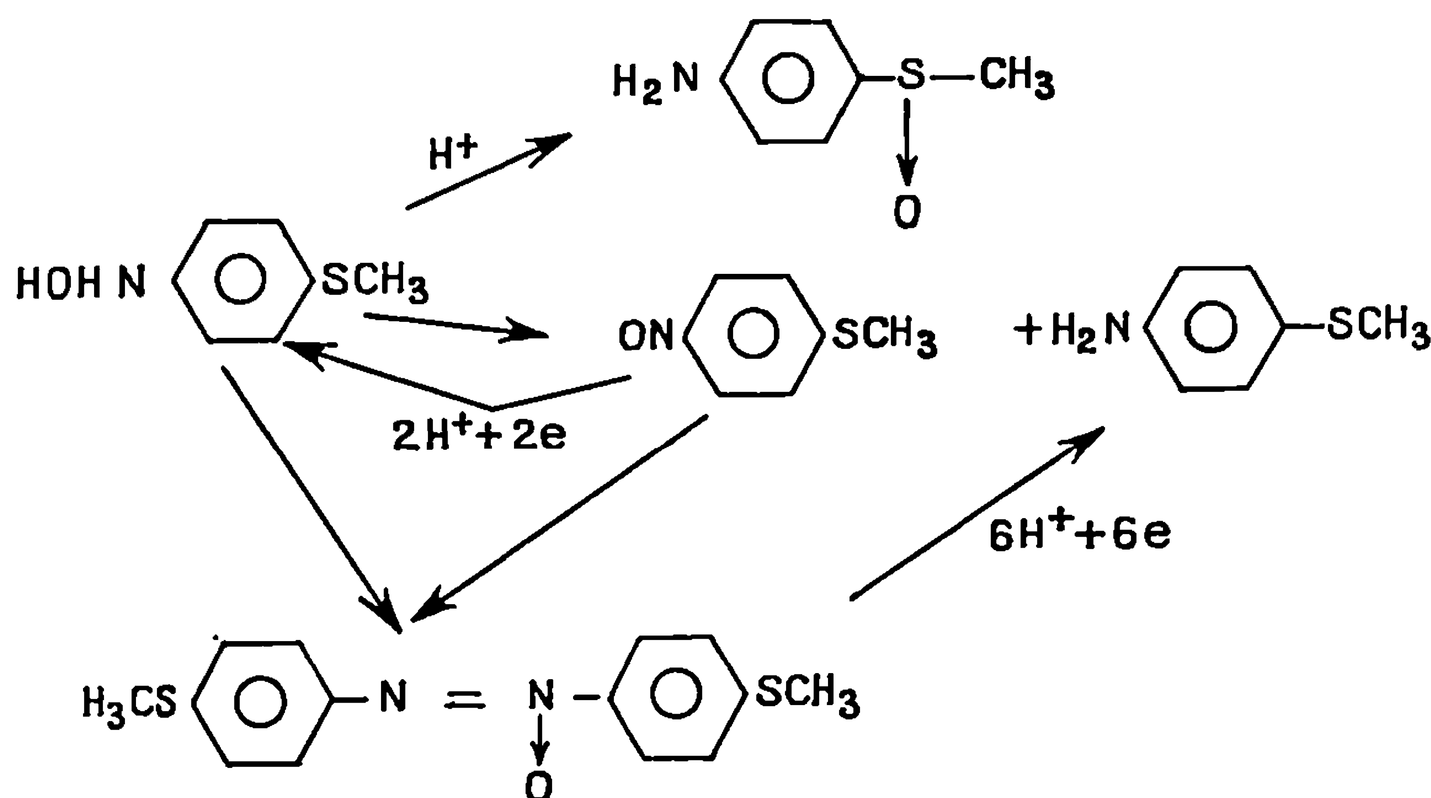
3. Évolution des hydroxylamines. — *a.* Afin d'expliquer les anomalies fréquemment observées dans les résultats coulométriques, nous avons étudié le comportement de la *p*-méthylthiophénylhydroxylamine en milieu acide.

Placé en milieu H_2SO_4N + èthanol (1/1), à raison de 5.10^{-2} mole.l^{-1}, ce composé évolue en un mélange constitué sensiblement de : 50 % de diméthylthio-4.4' azoxybenzène (F 131°) [7], 25 % de *p*-méthylthioaniline et 10 % de *p*-aminophénylméthylsulfoxyde, caractérisé à l'état de dérivé N-benzoylé ($C_{14}H_{13}NO_2S$, F 185°). Pour des concentrations très faibles (5.10^{-4} mole.l^{-1}), la transposition en sulfoxyde est pratiquement totale.

b. La réduction du *p*-méthylthionitrobenzène, dans le même milieu, à — 250 mV E. C. S., conduit au même mélange, en proportions variables selon la concentration initiale. Les résultats s'interprètent par les processus suivants :

— l'hydroxylamine se transpose en partie en amine-sulfoxyde, tandis que l'autre partie subit la dismutation en nitroso et amine correspondants. La présence du *p*-méthylthionitrosobenzène dans la solution, en cours d'électrolyse, peut d'ailleurs être mise en évidence par polarographie; on observe l'apparition d'une vague à + 200 mV E. C. S. environ;

— au potentiel cathodique de — 250 mV, le nitroso ainsi formé se réduit en hydroxylamine mais se condense en partie sur l'hydroxylamine présente dans la solution, pour donner l'azoxy correspondant;



— cet azoxy, bien que très peu soluble, est directement réductible en amine au potentiel considéré ($n = 5,89$ F, dans H_2SO_4N + éthanol 1/4).

La combinaison de ces réactions électrochimiques et chimiques simultanées (*cf.* schéma), de cinétiques différentes, conduit, à potentiel peu négatif, à des coulométries d'autant plus supérieures à 4 F que la concentration en produit de départ est plus grande; la proportion d'amine est toujours plus élevée, la proportion d'azoxy toujours plus faible, que dans l'expérience 3 *a*.

— En réduisant, dans le même milieu, le *p*-méthylthionitrobenzène, à des potentiels compris entre — 700 et — 900 mV E. C. S., le résultat coulométrique est d'autant plus inférieur à 6 F que le potentiel est plus élevé; la vitesse de réduction diminuant, la proportion d'amine-sulfoxyde augmente mais ce dernier composé n'est réductible qu'au-delà de — 1 V E. C. S.

c. Diverses mesures, effectuées dans des conditions différentes de pH, montrent que la transposition en amine-sulfoxyde est d'autant plus rapide que le milieu est plus acide. Cette transposition, de même que la formation d'azoxy, sont évitées en milieu neutre ($n = 4$ F) mais l'isolement de l'hydroxylamine est rendu délicat par le fait qu'elle s'oxyde très rapidement à l'air en nitroso et azoxy correspondants.

d. Les phénylhydroxylamines *p*-SC_2H_5 et *p*-SC_6H_5 subissent des évolutions sensiblement analogues. Nous avons ainsi pu isoler, par réduction des composés nitrés correspondants en milieu H_2SO_4N + éthanol (1/1), à — 220 mV : le *p*-aminophényléthylsulfoxyde, caractérisé par son dérivé N-benzoylé ($C_{15}H_{15}NO_2S$, F 160°) et le (*p*-aminophényl) phénylsulfoxyde (F 150°; $\nu_{S\rightarrow O} = 1049\ cm^{-1}$, dans CCl_4) ([9]).

(*) Séance du 14 octobre 1968.

([1]) M. Leguyader, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1966, (*a*) p. 1848, (*b*) p. 1858, (*c*) p. 1867.
([2]) M. Leguyader et D. Peltier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1966, p. 2695.
([3]) S. Mairanovskii, *J. Electroanal. Chem.*, 6, 1963, p. 103.
([4]) O. Hinsberg, *Ber.*, 39, 1906, p. 2428.
([5]) L. Gattermann, *Ann. Chem.*, 393, 1912, p. 232.
([6]) E. Bourgeois et P. Huber, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 31, 1912, p. 31.
([7]) H. Hodgson, D. Sibbald et E. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 851.
([8]) K. Brand et A. Wirsing, *Ber.*, 46, 1913, p. 824.
([9]) S. Ghersetti et M. Palloti, *Gazz. chim. ital.*, 93, 1963, p. 1000.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences, Rennes-Beaulieu,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des organomagnésiens dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Formation des radicaux anions cétyles stables de la benzophénone et de la fluorénone.* Note (*) de MM. **Jean-François Fauvarque** et **Étienne Rouget**, présentée par M. Henri Normant.

Les organomagnésiens réagissent sur la benzophénone et la fluorénone dans HMPT en produisant entre autres les radicaux anions cétyles en quantité très importante dans le cas de la fluorénone. L'étude des facteurs influençant la proportion de radicaux formés permet de formuler certaines hypothèses quant aux mécanismes de réaction des organomagnésiens.

La publication récente ([1]) de la formation du radical anion cétyle par action du chlorure de néopentylmagnésium sur la benzophénone dans le T. H. F. nous incite à publier nos premiers résultats dans ce domaine. D'autres Mémoires [([2]), ([3]), ([4])] avaient déjà signalé des effets analogues. Tous ces auteurs relient la formation de pinacols à la production de radicaux cétyles. Il ne semble pas que les radicaux anions obtenus soient stables. Dans HMPT nous avons pu obtenir ces radicaux anions parfaitement stables à l'abri de l'oxygène et de l'humidité : Le phénomène dépend fortement de la nature du solvant, de la cétone et de l'organomagnésien utilisés.

Influence de la cétone. — Dans HMPT nous n'avons pas observé de radicaux stables lors de la réaction d'organomagnésiens avec $C_6H_5COCH_3$, $C_6H_5CO—CH(CH_3)_2$ et $C_6H_5—CO—\triangleleft$. Avec la pivalone la concentration de radicaux stables se situe à la limite de détection de l'appareil. Par contre, la benzophénone et beaucoup plus la fluorénone donnent des radicaux anions cétyles stables en quantité mesurable.

Influence du solvant. — La réaction à température ordinaire de $(C_6H_5CH_2)_2Mg$, 0,375 molaire sur la fluorénone 0,345 molaire fournit les proportions suivantes de radicaux cétyles :

		% de radicaux cétyles.
Dans Et_2O...	Signal très faible et très instable	–
THF........	Faible et assez stable	$< 0,1$
DME........	Assez stable	0,5
Et_3N........	Instable	$> 0,2$
HMPT......	Important et stable	36

Par la suite toutes nos études ont été conduites dans HMPT. Les magnésiens y sont préparés selon une méthode précédemment décrite ([5]).

Influence de la nature de l'organomagnésien. — En règle générale, les organomagnésiens mixtes fournissent des concentrations de radicaux

libres plus faibles et moins stables que celles obtenues avec les symétriques correspondants.

Avec la benzophénone, nos essais ont porté sur sept magnésiens R_2Mg (0,75 M) différents à température ordinaire et ont donné les proportions suivantes de radicaux libres dans l'ordre croissant : R = phényle 10^{-3} %, méthyle 5.10^{-3} %, éthyle 3.10^{-1} % (38 % de réduction), *n*-butyle 4.10^{-1} % (36 % de réduction), isopropyle 7.10^{-1} (10 % de réduction), tert.-butyle 8.10^{-1} % (pas de réduction), benzyle 1 %. On ne récupère que peu de cétone, mais on isole facilement les alcools d'addition et, dans les cas mentionnés, les alcools de réduction.

Avec la fluorénone les résultats sont : phényle 0,16 %, *n*-butyle 14 %, tert.-butyle 21 %, benzyle 44 %. L'alcool de réduction n'a pas pu être mis en évidence. La formation de pinacols n'a pas été observée, ni avec la benzophénone ni avec la fluorénone.

La réaction est effectuée à température ambiante par addition d'une quantité pesée de cétone au magnésien agité sous un courant d'argon sec. Après quelques minutes la solution est prélevée dans une cellule RPE de 0,1 mm d'épaisseur (milieu de constante diélectrique élevée). Le spectre RPE est enregistré avec un appareil « Varian V 4502 » environ 5 mn après le mélange en balayant sur 100 Gs en 5 mn. Le signal est considéré comme stable si aucune modification n'apparaît entre deux enregistrements successifs. Dans le cas de la benzophénone, le spectre RPE comprend 25 raies rigoureusement identiques à celles du radical anion préparé par électrolyse à potentiel contrôlé d'une solution de benzophénone dans l'acétonitrile en présence de Bu_4N^+, ClO_4^-. Dans le cas de la fluorénone, nous n'obtenons que l'enveloppe des cinq groupes de raies du spectre RPE classique [6]. La concentration en radicaux libres est obtenue par comparaison avec des solutions étalon de DPPH dans HMPT dont le signal est enregistré dans les mêmes conditions et avec la même cellule. Le constructeur indique 25 % comme précision sur la valeur absolue de la concentration ainsi mesurée. Les valeurs relatives des concentrations d'un même radical sont à moins de 5 % près.

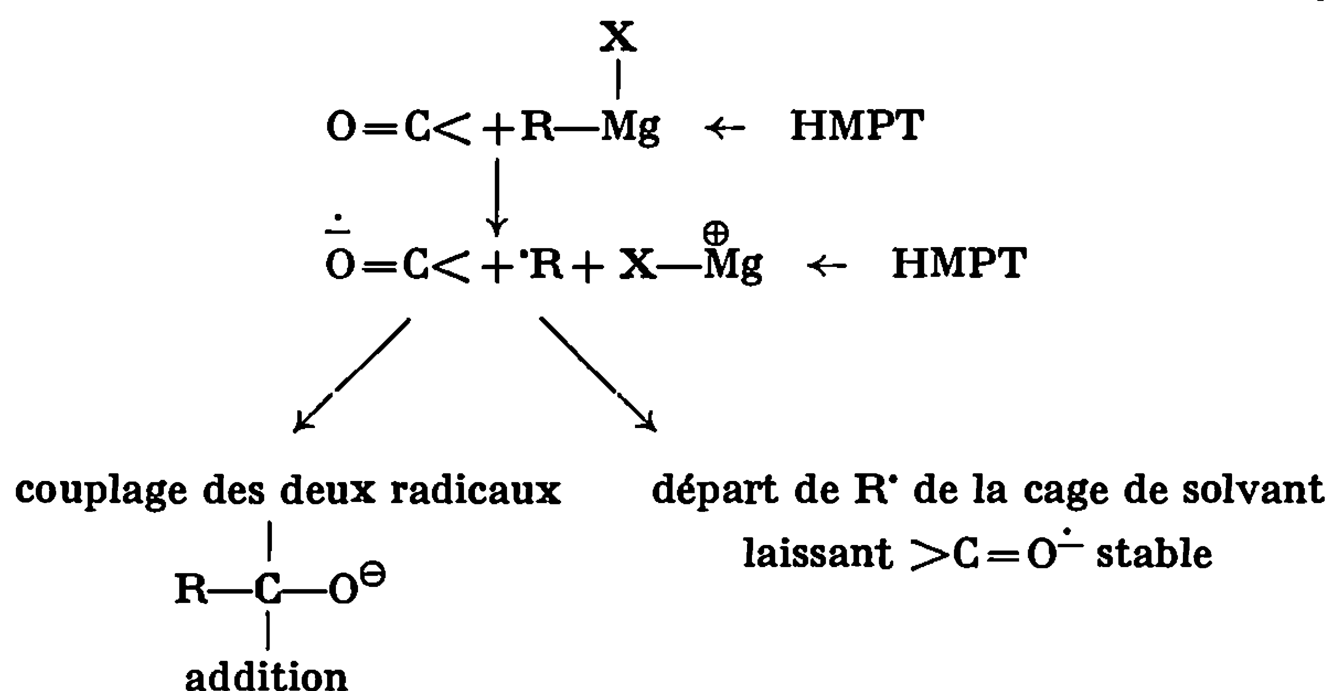
INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Nous avons fait varier la température de 20 à 80°C avec la benzophénone et $(iPr)_2Mg$ ou BuMgBr. Le rendement en radicaux augmente très sensiblement avec la température. Il est multiplié par 1,5 dans le premier cas, par 4 dans le deuxième cas, cependant que le pourcentage de réduction est divisé par 2 dans le premier cas et par 3 dans le deuxième cas.

HYPOTHÈSES SUR LES MÉCANISMES. — On observe que les solvants comme HMPT, qui accentuent le caractère ionique du magnésien, favorisent la formation de radicaux anions cétyles. Il est normal que ceux-ci ne réagissent pas avec HMPT qui assure déjà une certaine stabilité aux électrons solvatés provenant de métaux alcalins dissous [7]. La charge négative du radical y est probablement peu compensée dans ce solvant par la charge du cation antagoniste et empêche la dimérisation du radical anion.

L'ordre croissant de formation de radicaux avec R de R_2Mg ($CH_3 < Et < Bu < iPr < tBu < PhCH_2$) montre que l'augmentation de la charge sur le C porteur de Mg favorise cette formation.

Tout ceci permet d'admettre que le transfert d'électron du magnésien à la cétone a lieu par attaque du carbanion virtuel.

Lorsqu'il y a compétition entre les réactions d'addition et de réduction, toute condition expérimentale qui favorise la production de radicaux libres (magnésien symétrique, radical isopropyle, élévation de la température) augmente la proportion d'alcool d'addition dans les produits de réaction. Nous admettons donc que la réaction d'addition se fait par un ou plusieurs mécanismes dont un au moins possède une étape commune avec le mécanisme de formation du radical cétyle. Les mécanismes généralement admis pour les réactions d'addition et de réduction font intervenir une complexation préalable de l'oxygène du carbonyle au magnésium, complexation rendue plus difficile par HMPT [([5]), ([8])]. Nous ne pouvons pas exclure totalement ces mécanismes dans le cas présent, mais nos résultats nous permettent de proposer, en accord avec les conclusions de Blomberg et Mosher ([1]), qu'une partie de la réaction d'addition se déroule selon le schéma :



La probabilité du couplage des radicaux cétyles et R· est d'autant plus faible que ·R est moins électrophile et $>C=\dot{O}^-$ plus stable, d'où les effets observés en faisant varier R et la nature de la cétone. Tout ce qui défavorise une complexation oxygène du carbonyle au magnésium (élévation de température, nature du solvant) favorise le schéma proposé et donc l'addition radicalaire.

Nous essayons actuellement de mettre en évidence la formation du radical R, soit directement par RPE, soit indirectement par capture au moyen d'accepteurs de radicaux libres. En outre, nous essayons de relier la proportion de radical anion observée à la nature du métal de l'organométallique, pour l'instant les organomagnésiens se sont révélés les meilleurs agents de production de radicaux cétyles dans HMPT.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

([1]) C. Blomberg et H. S. Mosher, *J. Organometall. Chem.*, 13, 1968, p. 519.

([2]) K. Maruyama, *Bull. chem. Soc. Japan*, 37, 1964, p. 897.
([3]) G. A. Russel, E. G. Janzen et E. E. Storm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1807.
([4]) J. Billet et S. G. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4108.
([5]) J. et J. F. Fauvarque, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 488.
([6]) P. B. Ayscough et R. Wilson, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 5412.
([7]) T. Cuvigny, J. Normant et H. Normant, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3503.
([8]) J. Rabesiaka, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2493.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie en série ferrocénique.*
Note (*) de M. **Bernard Gautheron**, présentée par M. Henri Normant.

La cyclisation homoannulaire des acides γ-ferrocényl β-méthylbutyrique et γ-ferrocényl α-méthylbutyrique optiquement actifs conduit à des couples de cétones épimères dont la stéréochimie relative et absolue a pu être précisée par diverses études physicochimiques.

Nous avons déterminé précédemment [1] la stéréochimie des cétones racémiques obtenues dans la cyclisation des acides γ-ferrocényl β-méthylbutyrique et γ-ferrocényl α-méthylbutyrique. Nous présentons maintenant divers résultats concernant les séries actives de ces différentes cétones.

L'accès aux cétones actives est possible par cyclisation des acides énantiomères 4 *a* et 4 *b* d'une part, 5 *a* et 5 *b* d'autre part. La cyclisation d'un énantiomère 5 ne peut conduire qu'à deux cétones, par exemple 7 *a* et 8 *a* au départ d'un acide 5 *a* (R). La position endo ou exo du groupement méthyle étant établie par ailleurs [1], la détermination de la configuration du carbone asymétrique de 5 *a* entraîne la connaissance de la chiralité métallocénique de la cétone correspondante.

Dédoublement des racémiques 1 *a* et 1 *b*. — L'acide racémique 1 *b* a pu être dédoublé par l'intermédiaire des sels de brucine :

Acide 2 *b* : Acide β-ferrocénoyl β-méthylpropionique ($C_{15}H_{16}O_3Fe$); $\alpha_D = +173 \pm 4°$ [2] ($c = 2,4$), F 128-130°.

Acide 3 *b* (énantiomère de 2 *b*) : $\alpha_D = -175 \pm 4°$ ($c = 2,2$), F 132-134°.

Pour dédoubler l'acide racémique 1 *a*, nous avons dû utiliser la (-)phényléthylamine.

Acide 2 *a* : Acide β-ferrocénoyl α-méthylpropionique ($C_{15}H_{16}O_3Fe$); $\alpha_D = -104 \pm 3°$ ($c = 2,1$), F 140°.

Acide 3 *a* (énantiomère de 2 *a*) : $\alpha_D = +105 \pm 3°$ ($c = 2,2$), F 140°.

Une réduction de la fonction cétone selon Clemmensen conduit respectivement aux acides suivants :

Acide 4 *b* : Acide γ-ferrocényl β-méthylbutyrique ($C_{15}H_{18}O_2Fe$), $\alpha_D = 13 \pm 2°$ ($c = 3,7$), F 65°.

Acide 5 *b* (énantiomère de 4 *b*) : $\alpha_D = +16 \pm 3°$ ($c = 4,1$), F 59-63° [3].

Acide 4 *a* : Acide γ-ferrocényl α-méthylbutyrique; $\alpha_D = +14 \pm 1°$ ($c = 3,5$), F 60-62°.

Acide 5 *a* (énantiomère de 4 *a*) : $\alpha_D = -12 \pm 1°$ ($c = 4,8$), F 62-64°.

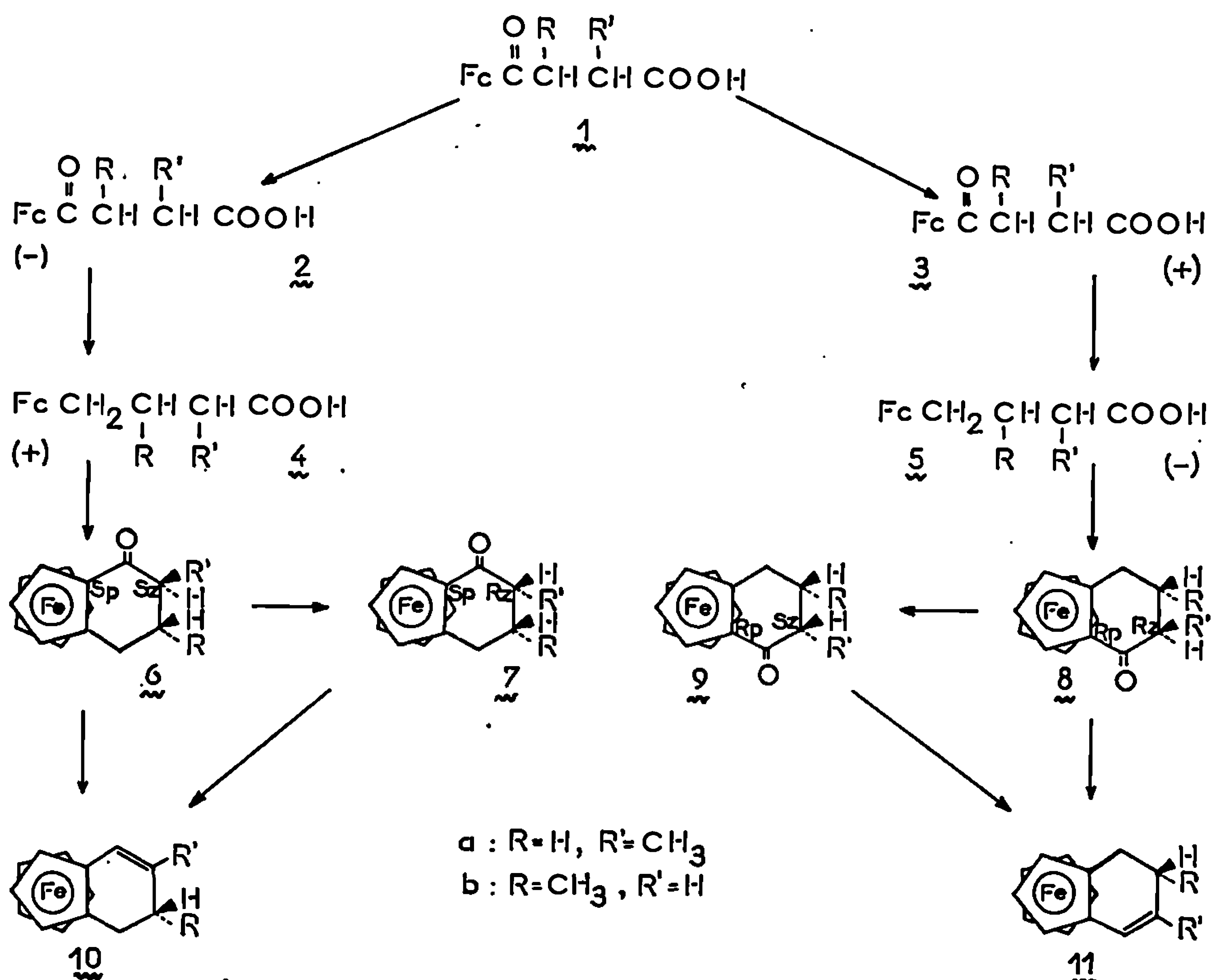
Cyclisation des acides actifs. — La cyclisation des acides 4 *a* et 5 *a*, contrôlée cinétiquement, conduit respectivement aux cétones « exo » 6 *a* et 8 *a*. Une transformation ultérieure permet d'atteindre les isomères

« endo » 7 *a* et 9 *a*. Par contre, dans les mêmes conditions de cyclisation, les acides 4 *b* et 5 *b* conduisent respectivement aux cétones « endo » 6 *b* et 8 *b* ([1]).

Cétone 6 *a* : Ferrocéno-2.3 méthyl-6 (*exo*) cyclohexène-2 one-1 ($C_{15}H_{16}OFe$); $\alpha_D = + 518 \pm 8^o$ ($c = 2$), F 57-70°.

Cétone 7 *a* : isomère « *endo* »; $\alpha_D = + 780 \pm 8^o$ ($c = 1,6$), F 90-100°.

Cétone 8 *a* (énantiomère de 6 *a*) : $\alpha_D = - 525 \pm 7^o$ ($c = 1,9$), F 60-65°.



Cétone 9 *a* (énantiomère de 7 *a*) : $\alpha_D = - 765 \pm 7^o$ ($c = 1,1$), F 95-100°.

Cétone 8 *b* : Ferrocéno-2.3 méthyl-5 (*endo*) cyclohexène-2 one-1 ($C_{15}H_{16}OFe$); $\alpha_D = - 101 \pm 4^o$ ($c = 1,8$), F 65-70°.

Cétone 7 *b* (énantiomère de 8 *b*) : $\alpha_D = + 109 \pm 4^o$ ($c = 2,1$), F 50-60°.

Configuration de 8 *a*. — L'oxydation de 5 *a* par l'anhydride chromique ([4]) conduit à un mélange d'acides qui contient en très grande proportion de l'acide α-méthylglutarique et un peu d'acide méthylsuccinique (identification des sels d'ammonium par chromatographie sur papier). Le mélange obtenu est lévogyre. Or on sait ([5]) que l'acide α-méthylglutarique (R) est lévogyre (— 20°) et que l'acide α-méthylsuccinique (R) est dextrogyre (+ 9°,9). Compte tenu des proportions observées pour les deux acides et du signe du pouvoir rotatoire lu pour le mélange, on doit attribuer une configuration R au carbone asymétrique de l'acide 5 *a*.

Il en résulte une configuration R_p ([6]) pour la cétone 8 *a*, compte tenu de la position « exo » du groupement méthyle et une configuration R_z du carbone asymétrique du cycle orthocondensé.

CORRÉLATION DE CONFIGURATION ENTRE LES CÉTONES ACTIVES. — Cette corrélation a pu être établie par comparaison des courbes de dichroïsme circulaire des cétones obtenues, avec les données de la littérature ([4]). On doit attribuer une configuration R_p à toutes les cétones énantiomères lévogyres. La règle de l'octant modifiée ([7]) permet alors raisonnablement d'attribuer à toutes les cétones isolées, une conformation du cycle orthocondensé telle que le groupement carbonyle soit en position exo ([8]).

De plus, dans chaque cas, la transformation des cétones (par l'intermédiaire des alcools) en carbures non saturés 10 *a*, 11 *a*, 10 *b*, 11 *b* s'accompagne d'une inversion très accentuée du pouvoir rotatoire à 5 890 Å. La règle du déplacement de Freudenberg s'applique donc sans réserve aux cétones isolées et, conformément aux résultats de la littérature [([4]), ([9])], le passage d'une cétone R_p au carbure éthylénique correspondant s'accompagne d'un déplacement fortement positif du signe du pouvoir rotatoire. On a les filiations suivantes :

Cétones 6 *a* et 7 *a* → carbure 10 *a* : Ferrocéno-3.4 méthyl-1 cyclohexadiène-1.3 (S_p), $C_{15}H_{16}Fe$; $\alpha_D = -2020 \pm 9^o$ ($c = 0{,}8$), F 48-50°.

Cétones 8 *a* et 9 *a* → carbure 11 *a* (énantiomère de 10 *a*) : $\alpha_D = +1980 \pm 8^o$ ($c = 0{,}82$), F 47-50°.

Cétone 8 *b* → carbure 11 *b* : Ferrocéno-4.5 méthyl-1 (*endo*) cyclohexadiène-2.4 (R_p), $C_{15}H_{16}Fe$; $\alpha_D = +2070 \pm 10^o$ ($c = 0{,}7$), huile jaune.

Cétone 6 *b* → carbure 10 *b* (énantiomère de 11 *b*) : $\alpha_D = -2080 \pm 9^o$ ($c = 1$), huile jaune.

Dans le but de confirmer les conclusions précédentes, nous étudions actuellement les alcools dérivés des cétones énantiomères. La technique de dédoublement partiel de Horeau ([10]) appliquée à ces alcools semble présenter des anomalies que nous tentons d'expliquer.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

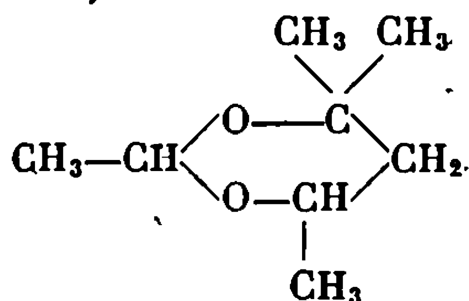
([1]) B. GAUTHERON et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 273.
([2]) Les pouvoirs rotatoires sont donnés dans le chloroforme et corrigés.
([3]) L'étalement des points de fusion est attribuable à une pureté optique insuffisante.
([4]) H. FALK et K. SCHLOGL, *Monatsch. Chem.*, 96, 1965, p. 1065.
([5]) V. H. T. JAMES, *J. chem. Soc.*, 1955, p. 637.
([6]) Les notations R_p et S_p sont réservées à l'asymétrie du noyau ferrocénique et les notations R_z et S_z à l'asymétrie du cycle orthocondensé ([8]).
([7]) G. SNATZKE, *Tetrahedron*, 1965, p. 413.
([8]) K. SCHLOGL, *Stereochemie von Metallocenen*, Fortschritte der chemischen Forschung, Heidelberg, 1966, p. 497.
([9]) E. L. ELIEL, *Stereochemistry of carbon compounds*, Me Graw Hill Book Company, New York, 1962, p. 110.
([10]) A. HOREAU et H. B. KAGAN, *Tetrahedron*, 1964, p. 2432.

(*Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences*, 21-*Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du tétrachlorure de titane sur le tétraméthyl-2.4.4.6 dioxanne-1.3.* Note (*) de M. **Pierre Mastagli** et Mlle **Germaine Lagrange**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que le tétrachlorure de titane agit sur le tétraméthyl-2.4.4.6 dioxanne-1.3 et conduit à deux produits principaux : le chloro-4 méthyl-4 pentanol-2 et le (chloro-2 propyl)-2 triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3.

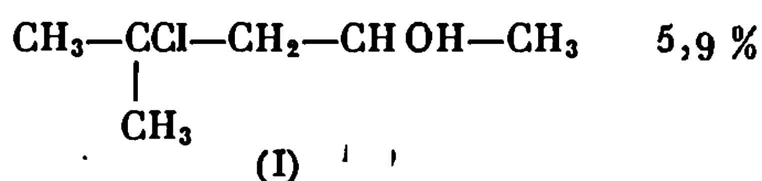
Dans le cadre des travaux entrepris sur l'action du tétrachlorure de titane sur les dioxolannes et les dioxannes [1] nous avons étudié le cas du tétraméthyl-2.4.4.6 dioxanne-1.3, action que nous pensons pouvoir étendre à d'autres dioxannes,



Préparation du dioxanne. — 4 cm³ de $TiCl_4$ sont introduits dans un ballon contenant 140 g d'hexylène-glycol. Le tout est refroidi par un bain de glace. Puis on fait tomber goutte à goutte en agitant vigoureusement 140 g d'acétaldéhyde refroidi à 0° pour éviter une évaporation trop rapide. On laisse en contact une nuit. On obtient ainsi après décantation de l'eau formée, neutralisation, lavage, 138 g de tétraméthyl-2.4.4.6 dioxanne-1.3. É 132-140°; n_D^{20} 1,4175. Soit un rendement de 80,8 %.

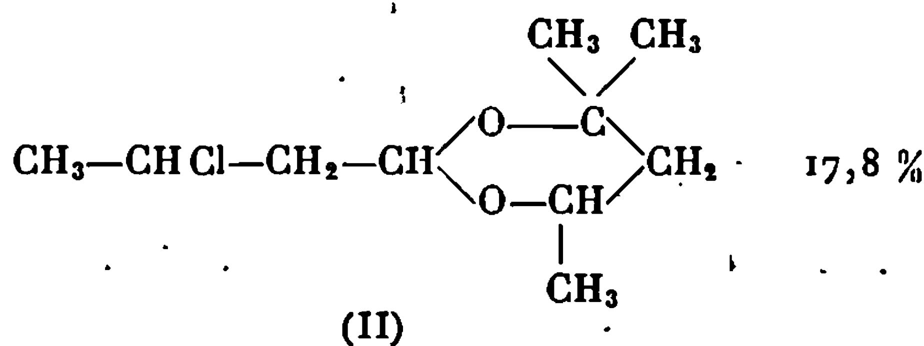
Action de $TiCl_4$ sur le dioxanne. — 60 g de dioxanne (1 mole) sont introduits dans 100 cm³ de dichloréthane. Le tout est refroidi par un bain réfrigérant glace-sel. 40 g de $TiCl_4$ (0,5 mole) sont introduits goutte à goutte, en veillant à ce que la température ne monte pas. Après hydrolyse, lavage, neutralisation et de nouveau lavage, on distille le mélange. Après de nombreuses distillations on arrive à isoler deux fractions correspondant à deux produits purs.

1° Le chloro-4-méthyl-4 pentanol-2



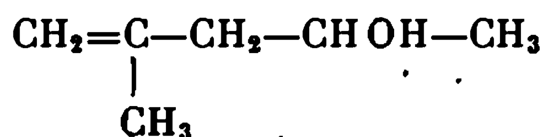
$É_{20}$ 68-72°; n_D^{19} 1,445.

2° Le (chloro-2 propyl)-2 triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3



$É_{20}$ 104-110°; n_D^{21} 1,448.

IDENTIFICATION DE CES PRODUITS. — *Chloro-4 méthyl-4 pentanol-2* (I). — Nous l'avons identifié par l'intermédiaire de l'éthylénique correspondant : méthyl-2 pentène-1 ol-4



en traitant le produit chloré par KOH alcoolique.

En déshydratant l'hexylène-glycol selon la méthode de Morey [2] par l'iode en présence d'une quantité d'eau gardée constante, on obtient à côté d'un mélange de carbures éthyléniques et du dimère du diène, le méthyl-2 pentène-1 ol-4. É 128-130°; n_D^{20} 1,433.

Les spectres infrarouges de l'alcool éthylénique obtenu par les deux voies sont identiques. D'autre part, en faisant réagir $TiCl_4$ sur l'hexylène-glycol dans le dichloréthane, nous avons isolé un produit identique au chloro-4 méthyl-4 pentanol-2 identifié dans notre première réaction. Spectres infrarouges identiques.

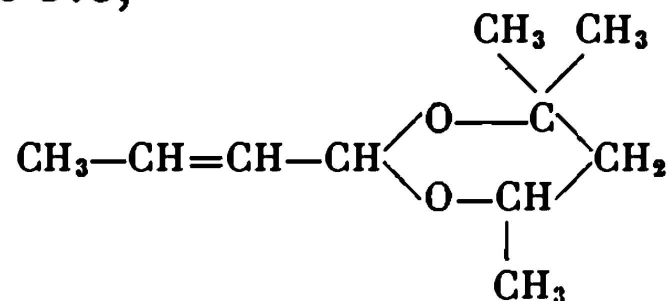
(Chloro-2 propyl)-2 triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3 (II). — Nous l'avons identifié en le préparant par la méthode suivante [3] : dans un mélange d'hexylène-glycol et de crotonaldéhyde dissous dans du chloroforme et refroidi à —15°, —10° nous avons fait barboter un courant de HCl gazeux. Nous avons ainsi isolé le (chloro-2 propyl)-2 triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3.

Analyse élémentaire :

	C.	H.	O.	Cl.
Calculé %....................	58,11	9,20	15,50	17,19
Trouvé, réaction %...........	58,69	9,31	15,38	16,92
» , synthèse %...........	58,98	9,27	15,76	16,56

Leurs spectres infrarouges sont identiques.

D'autre part, on notera le phénomène curieux de l'impossibilité d'arracher le chlore par le moyen classique de la potasse alcoolique. Seul le tertiobutylate de potassium nous a permis d'aboutir au (propène-2 yl)-2 triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3,



$É_{25}$ 81-84°; É 184-187°; n_D^{25} 1,4422.

En conclusion, nous obtenons dans cette réaction deux produits chlorés où l'halogène se comporte d'une façon entièrement différente. Le β-chloroalcool secondaire (chloro-4 méthyl-4 pentanol-2) est un produit instable dont le chlore se détache même à température ambiante, ce qui rend d'ailleurs son isolement difficile à l'état pur.

Au contraire, le (chloro-2 propyl)-2 triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3 possède un chlore dont la stabilité est très grande et ce dernier ne peut être éliminé par des moyens classiques comme la potasse alcoolique : nous avons dû en effet avoir recours à un réactif plus énergique, le tertiobutylate de potassium. Nous continuons à explorer ce domaine en faisant varier les substituants du dioxanne de départ.

(*) Séance du 4 novembre 1968.

(1) P. Mastagli et G. Lagrange, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2371.
(2) G. H. Morey, U. S. 2.454.936, 30 novembre 1948.
(3) R. F. Fischer et C. W. Smith, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 319-324.

(*Laboratoire de Chimie organique, Institut Catholique,*
12, *rue Cassette*, 75-*Paris*, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits formés au cours de la solvolyse des tosylates de phényl-2 cyclopentyle et phényl-2 cyclohexyle* cis *et* trans *dans le dioxanne aqueux.* Note (*) de M. **Pierre Villa**, transmise par M. Max Mousseron.

Les tosylates de phényl-2 cyclopentyle *cis* (A) et *trans* (B), ainsi que leurs homologues cyclohexaniques (C) et (D) ont été solvolysés dans le mélange eau-dioxanne renfermant 20 % d'eau en volume. Le phényl-1 cyclène et le phényl-1 cyclanol représentent plus de 90 % des produits de la solvolyse des tosylates (A) et (C); leurs diastéréoisomères (B) et (D) donnent dans les mêmes conditions une plus grande quantité de phényl-2 cyclène et de phényl-2 cyclanols. Ces alcools ont dans une forte proportion la conformation inverse du tosylate de départ.

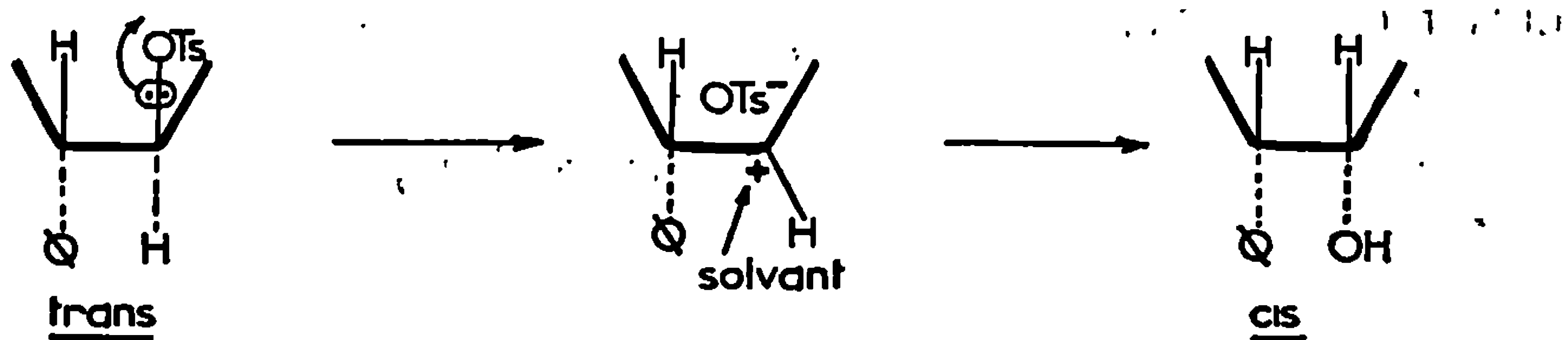
1. Controle cinétique de la formation phényl-1 cyclène. — Le rapport p de la fraction de phényl-1 cyclène formé ([1]) à la fraction tosylate solvolysé, au même instant, reste constant tout au long de la solvolyse des tosylates *trans* (B) et (D) et correspond au pourcentage de carbure conjugué dosé en fin de réaction par chromatographie en phase vapeur. Avec les tosylates *cis* (A) et (C), ce rapport croît progressivement à partir de 60 % de la solvolyse pour atteindre en fin de réaction la valeur correspondant au dosage chromatographique. Ceci ne semble être dû ni à une isomérisation du phényl-2 cyclène, ni à la déshydratation des phényl-2 cyclanols, car le phénomène serait plus accentué avec les tosylates *trans* qui étant moins réactifs que leurs diastéréoisomères dans le dioxanne aqueux ([4]), nécessitent un temps de chauffage plus long.

L'accroissement du rapport p résulterait de la déshydratation progressive de l'alcool tertiaire dans le milieu réactionnel. L'écart entre la valeur de p dans les premiers 60 % de la réaction et la valeur trouvée en fin de solvolyse, donne le pourcentage d'alcool tertiaire réellement formé. Les chiffres entre parenthèses dans le tableau rappellent les pourcentages trouvés en fin de réaction sans tenir compte des corrections.

2. Interprétation des produits formés. — Les résultats sont résumés dans le tableau.

a. Tosylates trans. — La position *trans* du phényle par rapport au groupement tosyle aurait pu conduire à la formation d'un ion phénonium ([5]) dans l'étape lente de la réaction. Cet intermédiaire donnerait les produits de substitution de même conformation que le tosylate de départ [([6]), ([7])]. Nous trouvons au contraire que les phényl-2 cyclanols ont, dans une grande proportion, la conformation *cis*. Notre solvant étant un milieu de faible constante diélectrique ([8]), l'état de transition

qui conduit à ces alcools serait une paire d'ions formée par le carbonium secondaire et l'anion :

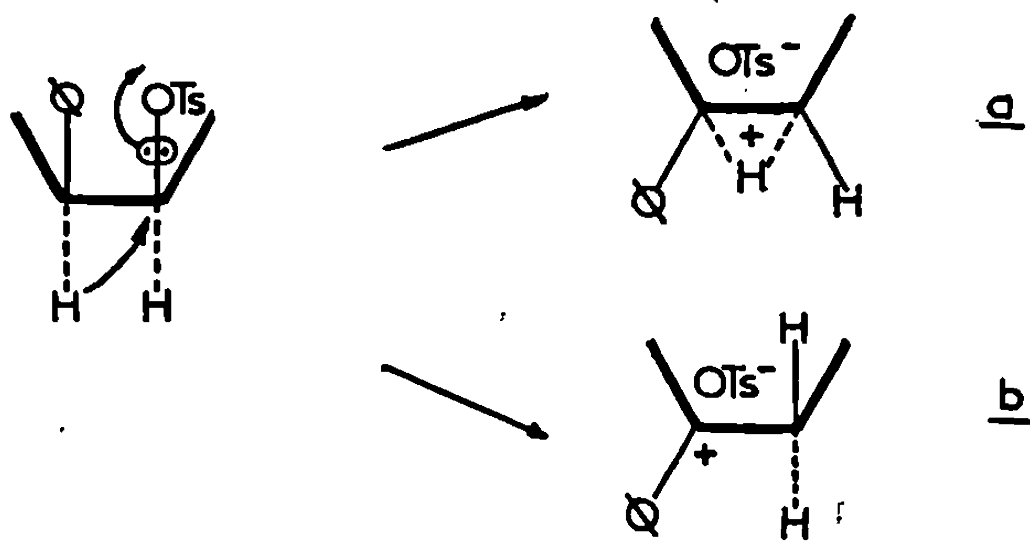


sur cet intermédiaire, le solvant attaquerait du côté opposé à l'anion pour donner l'alcool de conformation *cis*.

Il se forme en outre 7 % de phénylcyclopentylcarbinol à partir du tosylate (D). La régression de cycle est totale dans la désamination nitreuse de la phényl-2 cyclohexylamine *trans* [9] et atteint 21 % au cours de la pyrolyse du sulfite de méthyle correspondant [3]. Notre résultat peut s'interpréter en fonction du caractère peu dissociant du solvant, déjà signalé. Eliel [3] estime en effet, que « l'accentuation du caractère ionique de l'état de transition (paire d'ions dans la pyrolyse; ions solvatés dans la désamination) accroît la proportion des produits de régression de cycle ».

Le tosylate cyclopentanique (B) donne davantage de carbure conjugué que son homologue cyclohexanique (D). Il a été observé [[10], [11]] que cette différence est plus accentuée en milieu basique où le phényl-1 cyclopentène se forme par *cis*-élimination. On admet [10] que la position diéquatoriale du phényle et du groupement tosyle rend improbable ce type de réaction sur le tosylate (D).

b. Tosylates cis. — La formation de phényl-1 cyclanol implique nécessairement la migration de l'hydrogène en (B). La conformation des tosylates (A) et (C) rend possible cette migration par le processus concerné qui aboutit aux intermédiaires *a* ou *b* [12] :



Remarquons que *b* pourrait résulter du réarrangement du carbonium secondaire, mais il semble que la contribution de ce carbonium, qui dans notre solvant serait sous forme d'une paire d'ions, soit faible pour les tosylates *cis*. En effet, un intermédiaire comparable se forme dans la

TABLEAU.

Pourcentages de produits formés au cours de la solvolyse des tosylates de phényl-2 cyclopentyle et phényl-2 cyclohexyle cis *et* trans *dans le dioxanne à 20 % d'eau.*

	n = 5 (à 70°C) Cis (A).	n = 5 (à 70°C) Trans (B).	n = 6 (à 100°C) Cis (C).	n = 6 (à 100°C) Trans (D).
phényl-1 cyclène (n)	3	16	3	36
phényl-2 cyclène (n)	60 (93)	60	70 (94)	30
phényl-1 cyclanol (n)	34 (~1)	0	25 (~1)	0
phényl-2 cyclanol (n) cis	<1	20	0,5	16
phényl-2 cyclanol (n) trans	3	2	1	5
phényl-1 cyclo(n-1)-méthanol (CH_2OH)	–	–	<0,5	7
X (*)...........	–	–	<0,5	6
Y (*)...........	<0,5	2	–	–

(*) Ces composés n'ont pas été identifiés. Sur la colonne employée en chromatographie en phase vapeur, X a un temps de rétention compris entre celui des deux carbures cyclohexaniques identifiés. Le temps de rétention de Y est compris entre celui des phényl-2 cyclopentanols *cis* et *trans*.

pyrolyse du sulfite de méthyle de phényl-2 cyclohexyle *cis* qui donne 43 % de phényl-2 cyclohexène ([3]). Nous trouvons 3 % de carbure non conjugué dans la solvolyse des tosylates (A) et (C).

Le carbure conjugué peut prendre naissance, soit directement par *trans*-élimination dans l'étape lente de la réaction ([12]), soit par élimination E_1 sur les carboniums ([14]).

(*) Séance du 8 juillet 1968.

([1]) Les coefficients d'absorption des phényl-1 cyclènes sont environ 20 fois supérieurs à ceux des phényl-2 cyclènes correspondants [([2]), ([3])]. Cela a rendu possible, après des

étalonnages et les corrections nécessaires, le dosage des carbures conjugués sans les isoler du milieu réactionnel.

(2) W. H. Tallent, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 862.
(3) E. L. Eliel, J. W. Mc Coy et C. C. Price, *J. Org. Chem.*, 22, 1958, p. 1533.
(4) Mme E. Laurent-Dieuzeide et P. Villa, Résultats non publiés.
(5) D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3863.
(6) S. Winstein, M. Brown, K. C. Schreiber et A. H. Schleisinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1140.
(7) D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2129.
(8) G. Charlot et B. Trémillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
(9) D. V. Nightingale et M. Maienthal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4823.
(10) C. H. De Puy, G. F. Morris, J. S. Smith et R. J. Smat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2421.
(11) S. J. Cristol et F. R. Stermitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4692.
(12) H. L. Goering et R. L. Reeves, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4931.
(13) P. S. Skell et W. L. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2851.
(14) D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2137.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences de Tananarive, Madagascar.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la biréfringence électrique des suspensions colloïdales de bentonite.* Note (*) de M. Ștefan Procopiu et Mme Margareta Țibu, transmise par M. Jean Lecomte.

La biréfringence électrique des suspensions colloïdales de bentonite est positive ou négative, selon que la suspension est formée d'agglomérats ou de particules finement dispersées; les dimensions des micelles dépendent de la valeur pH du milieu.

H. Mueller [1] trouve que la suspension colloïdale de bentonite présente une biréfringence électrique qui s'accroît jusqu'à la saturation avec l'intensité du champ. Fr. J. Norton [2], H. Mueller, B. W. Sakmann [[3], [4]] montrent que la biréfringence présente un signe négatif pour un champ électrique de fréquence inférieure à 1000 Hz, et positif pour des fréquences plus grandes. Ils supposent qu'en ce cas il existe une superposition de deux phénomènes : l'un positif et l'autre négatif.

Dans la présente Note on étudie la biréfringence électrique de la suspension colloïdale de bentonite dans l'eau, par la méthode des impulsions. Aux électrodes de la cellule de Kerr, contenant la suspension colloïdale, on a appliqué une impulsion rectangulaire de tension avec une durée de 0,1-0,6 s.

La biréfringence a été mesurée à l'aide d'une méthode photoélectrique [[5], [6]], en utilisant la détection linéaire [7].

Les suspensions colloïdales dialysées de bentonite (pH 7) présentent une biréfringence qui, lorsqu'on applique le champ, croît lentement jusqu'à la saturation et, après l'interruption du champ, décroît selon une loi exponentielle, avec un temps moyen de relaxation, qui, dans le cas des suspensions étudiées par nous, est de l'ordre de 35 ms. La biréfringence électrique mesurée est positive et présente une dispersion optique [6]. En régime permanent, pour un champ E de 160 V/cm, $\lambda = 4\,700$ Å et $\varsigma = 2{,}8.10^{-4}$ g/cm³, on a obtenu un angle de biréfringence $\varphi = 4^{\circ}$/cm et un dichroïsme $\rho = 72'$/cm, calculé à l'aide des composantes de l'intensité de la lumière, mesurée parallèlement et perpendiculairement au champ [8].

Dans la figure 1 est représenté l'oscillogramme des impulsions du champ électrique (*a*) et de la biréfringence (*b*) pour la suspension colloïdale de bentonite neutre. Pour les suspensions faiblement acides, on obtient des résultats semblables.

Dans le cas d'une suspension colloïdale faiblement basique, sous l'action du champ électrique appliqué, on observe une biréfringence négative pour des champs très faibles (*fig.* 2) et une biréfringence complexe pour des champs de plus grande intensité, l'impulsion présentant trois domaines : une région négative de très courte durée, au moment de l'application du champ, suivie d'une autre, positive, lentement croissante, qui, au moment de la disparition du champ, s'accroît brusquement pour décroître ensuite lentement vers zéro. Dans les figures 3, 4 et 5 on présente les oscillogrammes de l'impulsion électrique (*a*) et de la biréfringence (*b*) pour trois valeurs de l'intensité du champ électrique appliqué à la cellule de Kerr, respectivement de 50, 100 et 150 V/cm. Il n'y a pas été utilisé la même amplification pour tous les oscillogrammes.



Fig. 1.

L'accroissement lent de l'impulsion, dans le cas de la bentonite dialysée, montre que l'orientation des particules dans le champ électrique est déterminée par l'interaction d'un moment induit avec le champ appliqué ([5]). Le temps relativement long de la décroissance de l'impulsion s'explique par le fait que la biréfringence positive est due aux particules les plus grandes de la suspension ([9]).

Le signe positif de la biréfringence montre que le microcristal formé de plusieurs feuillets superposés (agrégat) s'oriente avec l'axe du plus grand indice de réfraction (l'axe *c*) selon la direction du champ électrique. Le moment induit s'oriente aussi selon la direction du champ; donc la plus grande dimension des agrégats coïncide avec l'axe *c*.

Dans le cas des suspensions de bentonite faiblement basiques, la croissance et la décroissance rapide de l'impulsion négative obtenue pour des champs faibles (*fig.* 2) montrent que la biréfringence est donnée par les petites particules, finement dispersées sous forme de feuillets orientés avec la plus grande dimension dans la direction du champ, de sorte que l'axe *c* est perpendiculaire au champ. Pour des grandes intensités du champ (*fig.* 3), à l'impulsion négative déterminée par l'orientation de ces petites particules, se superpose une biréfringence positive due aux agrégats. Cette biréfringence devient prépondérante pour des champs électriques de plus grande intensité (*fig.* 5), présentant une saturation.

La particule, sous forme de feuillet, a une structure complexe. A l'intérieur elle possède une charge négative concentrée, et à l'extérieur une

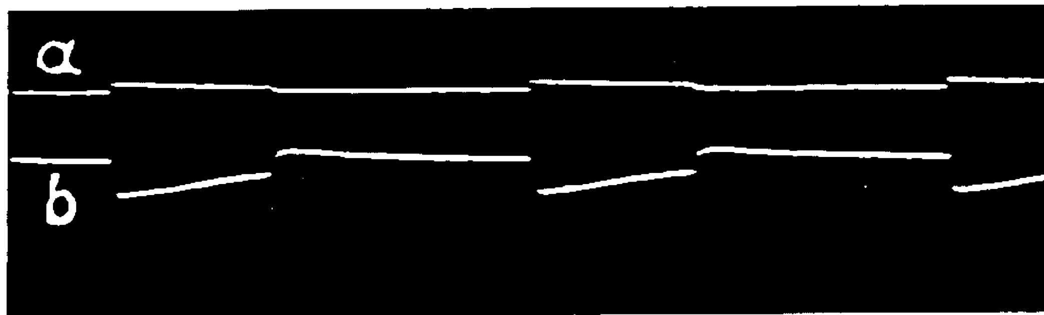


Fig. 2.

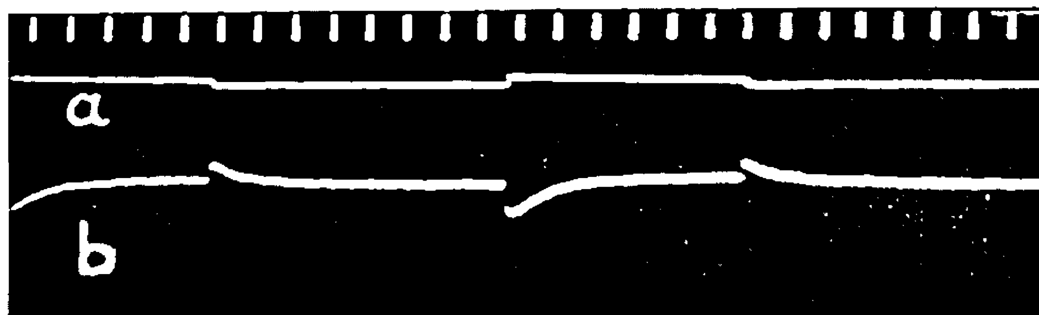


Fig. 3.

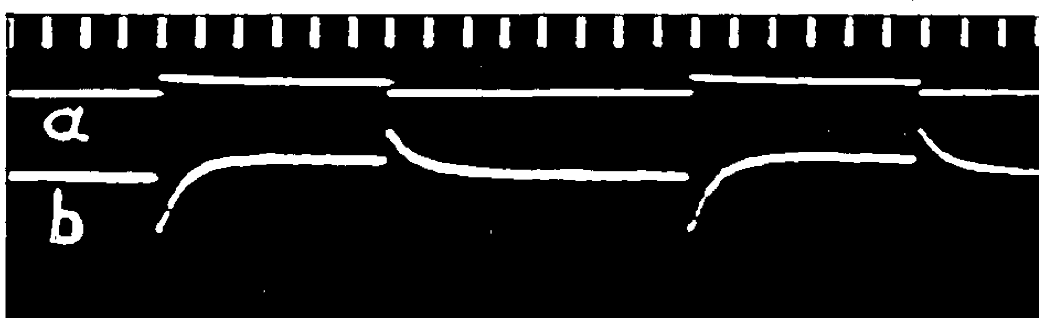


Fig. 4.

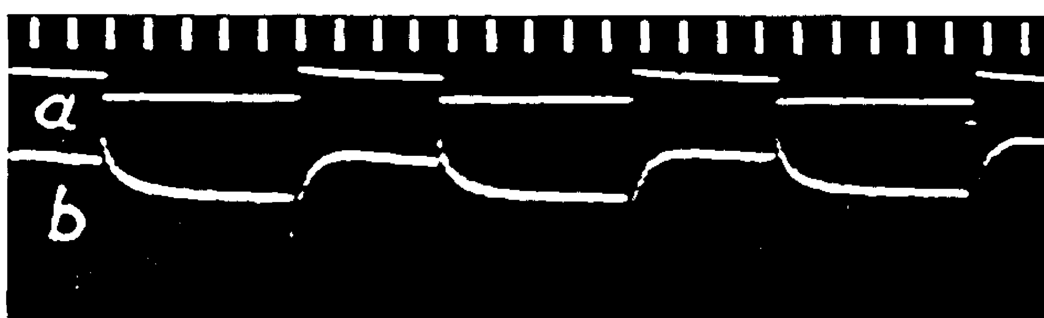


Fig. 5.

charge positive diffuse. Sous l'action du champ électrique, à cause du déplacement des charges, la particule présente une polarisation selon la direction de la plus grande dimension, pour laquelle l'indice de réfraction est le plus petit.

Conclusions. — 1. L'orientation des particules de bentonite en champ électrique est déterminée par l'interaction d'un moment induit avec le champ appliqué.

2. Pour les suspensions colloïdales de bentonite, dialysées (neutres) ou faiblement acides, la biréfringence reste positive présentant une lente croissance et décroissance : celle-ci provient des particules les plus grandes (agrégats). Les agrégats s'orientent en plaçant leur plus grande dimension dans la direction du champ, cette dimension coïncidant avec l'axe du plus grand indice de réfraction (l'axe *c*).

3. Les suspensions de bentonite faiblement basiques présentent, en champ faible, une biréfringence négative, déterminée par l'orientation des petites particules finement dispersées. Celles-ci orientent leur plus grande dimension dans la direction du champ, cette dimension étant perpendiculaire sur l'axe *c*.

4. Pour des grandes intensités du champ, à la biréfringence négative se superpose une biréfringence positive, celle-ci devenant prépondérante pour les valeurs plus grandes du champ.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) H. MUELLER, *Phys. Rev.*, 55, n° 6, 1939, p. 508.
(2) J. FR. NORTON, *Phys. Rev.*, 55, n° 7, 1939, p. 668.
(3) H. MUELLER, *Phys. Rev.*, 55, n° 8, 1939, p. 792.
(4) H. MUELLER et B. W. SAKMANN, *Phys. Rev.*, 56, n° 6, 1939, p. 615.
(5) H. BENOIT, *Ann. Phys.*, 6, 1951, p. 561.
(6) ŞT. PROCOPIU et M. ŢIBU, *An. Şt. Univ. Iassy*, 13, 1967, p. 29.
(7) J. BADOZ, *J. Phys. Rad. (Phys. appliquée)*, 17, n° 11, 1956, p. 143 A.
(8) ŞT. PROCOPIU, *Thèses, Ann. Phys.*, (10), 1, 1924, p. 213.
(9) A. KAHN et D. R. LEWIS, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 801.

(*Alea Grigore-Ghica-Vodă* n° 10,
Iassy, République Socialiste de Roumanie.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du schéma d'extraction des métaux alcalins et alcalino-terreux par les acides di-alcoylphosphoriques.* Note (*) de MM. YVON MOGNO et TIVADAR KIKINDAI, présentée par M. Georges Champetier.

L'extraction liquide-liquide des alcalins et alcalino-terreux ne s'effectue pas selon un mécanisme unique comme celle des métaux trivalents : la structure du complexe chélaté varie avec la concentration du solvant. La nature du diluant inerte n'influe pas sur le schéma d'extraction, mais la valeur du coefficient de partage de l'élément en dépend quantitativement.

L'extraction liquide-liquide des métaux trivalents, et en particulier des terres rares, par les acides di-alcoylphosphoriques a fait l'objet de nombreuses études [(1), (2), (3)] aboutissant généralement à la conclusion suivante :

Le solvant dimérisé $(HA)_2$ forme avec l'ion trivalent M^{+++} un complexe chélaté stable en phase organique suivant le schéma (unique, quelle que soit la concentration) :



$$\underset{a}{M^{+++}} + 3\,\underset{o}{(HA)_2} \rightarrow \underset{o}{M(HA_2)_3} + 3\,\underset{a}{H^+}$$

avec

$$D = \frac{M(HA_2)_3}{M^{+++}} = K\frac{(H_2A_2)^3}{(H^+)^3}.$$

Dans le cas des alcalins et alcalino-terreux, les rares résultats de la bibliographie n'ont pas la même unité [(4), (5)]. Nous avons, en vue de définir les schémas d'extraction de ces éléments, étudié indépendamment l'influence de chacun des paramètres : Concentration de l'élément en phase aqueuse, pH de la phase aqueuse, concentration en solvant de la phase organique, nature du diluant.

— Solvants utilisés : acide di-*n*-butylphosphorique et acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique en solution dans l'hexane, le dodécane, le toluène, le benzène, l'orthodichlorobenzène.

— Phases aqueuses : $MCl_n + HCl$, où M^{n+} est Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}.

1. EFFET DE LA CONCENTRATION EN SEL DE LA PHASE AQUEUSE A L'ÉQUILIBRE. — D, coefficient d'extraction, est indépendant de l'activité du cation en phase aqueuse.

2. INFLUENCE DU pH A L'ÉQUILIBRE. — La courbe $\log D = f(pH)$ est une droite, de pente 1 dans le cas des alcalins, de pente 2 dans le cas

des alcalino-terreux. Ces résultats s'accordent donc avec un schéma d'extraction du type



$$M^{n+} + p\,(HA)_2 \rightarrow MA_n\,(HA)_{2p-n} + n\,H^+.$$

3. Influence de la concentration en solvant, de la phase organique : (HA). — Nous devons distinguer le domaine des hautes concentrations en solvant (au-dessus de 0,3 M HA) où des degrés d'associations supérieurs à la dimérisation, et des interactions solvant-diluant viennent

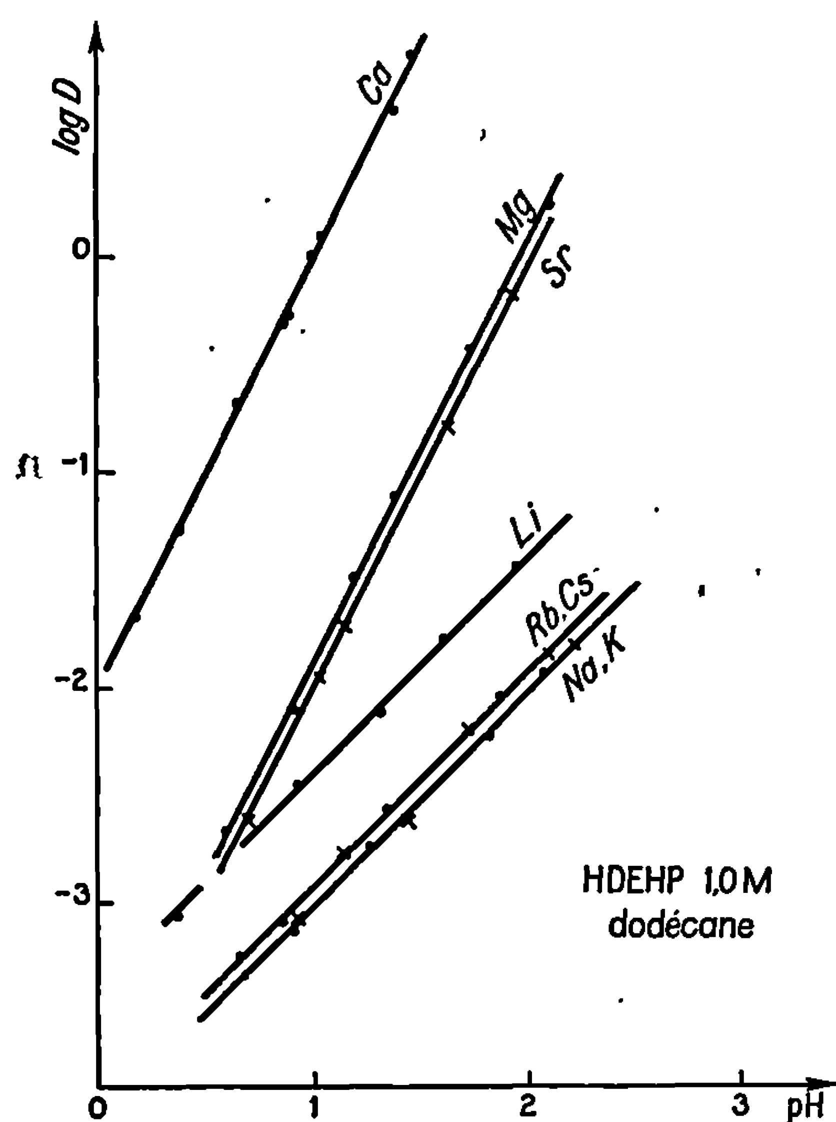


Fig. 1.

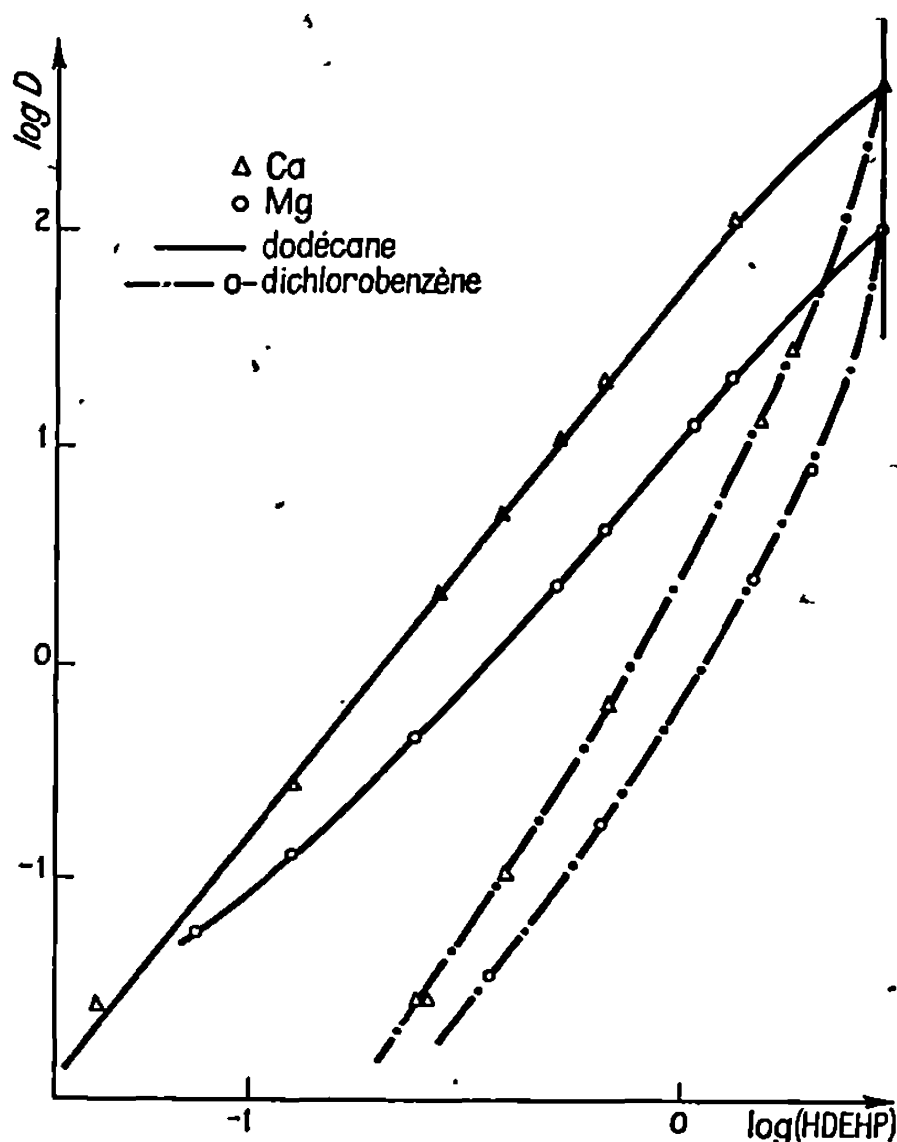


Fig. 2.

Fig. 1. — Influence du pH à l'équilibre, sur le coefficient d'extraction.

Fig. 2. — Influence de la concentration du solvant, à l'équilibre sur le coefficient d'extraction des alcalins (pH 2).

compliquer l'interprétation des courbes, du domaine des basses concentrations, où les interactions naturelles peuvent être considérées comme constantes. Ce dernier domaine nous intéresse en premier lieu :

a. Dans le cas du calcium et du strontium : La courbe $\log D = f(\log HA)$ est une droite de pente 2,5. L'extraction s'effectue donc suivant le schéma unique



$$M^{++} + 2{,}5\,H_2A_2 \rightarrow MA_2,\,3\,HA + 2\,H^+.$$

L'ion métallique possède alors le nombre de coordination 5.

b. Dans le cas du magnésium et des alcalins : La courbe présente une très nette concavité vers le haut. Sa pente, qui tend vers 1 aux basses concen-

trations, croît de façon continue, jusqu'à atteindre, aux concentrations maximales, les valeurs de :

2,5 pour Be^{++}, Li^{+} et Na^{+},

3,0 pour K^{+},

4,0 pour Rb^{+} et Cs^{+}.

Ces ions ne sont pas extraits selon un mécanisme unique, mais selon plusieurs processus en compétition—processus faisant intervenir d'autant plus de molécules de solvant, que celui-ci est plus concentré.

De ce fait, les alcalins qui ont aux basses concentrations des comportements comparables : $M^{+} + (HA)_2 \rightleftharpoons M\,HA_2 + H^{+}$ se différencient aux grandes concentrations.

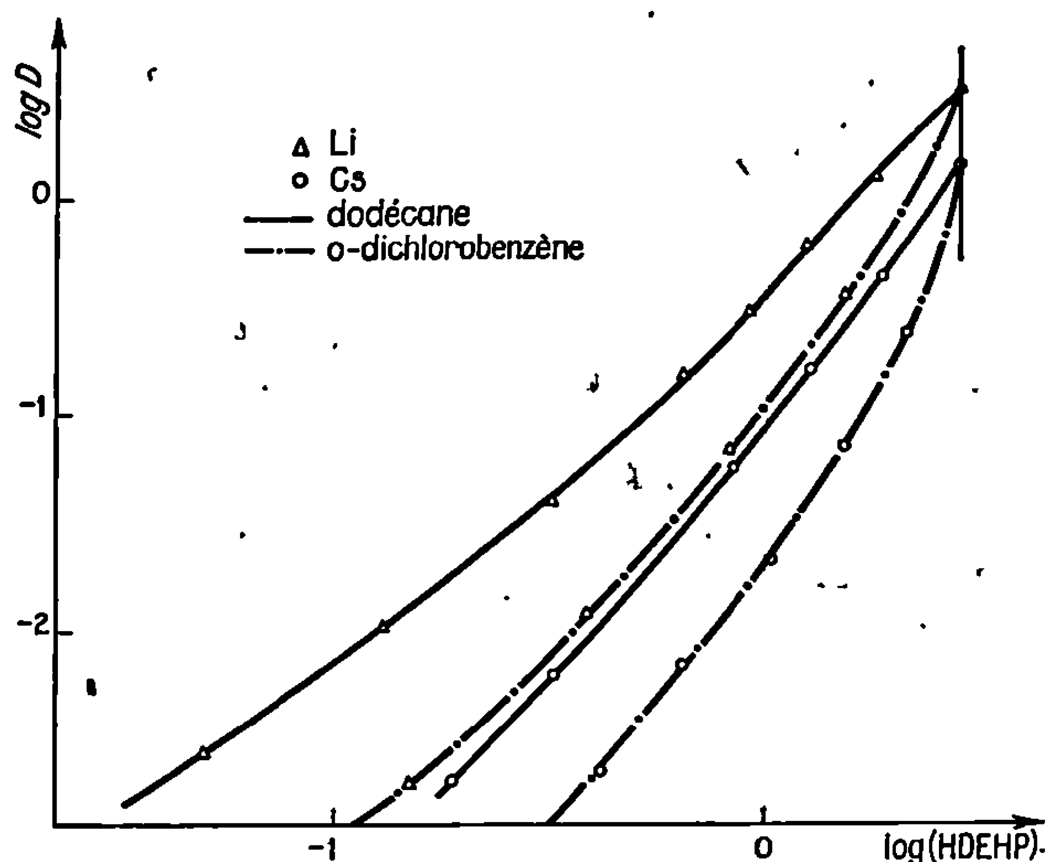


Fig. 3. — Influence de la concentration du solvant à l'équilibre, sur le coefficient d'extraction de Mg^{++} (pH 2) et Ca^{++} (pH 1,5).

On observe alors que l'ordre d'extractibilité aux basses concentrations :

$$Li > Na > K > Rb > Cs$$

s'inverse aux hautes concentrations, pour devenir :

$$Li \sim Cs > Rb > K > Na.$$

4. Influence de la nature du diluant. — Dans le domaine des basses concentrations, les courbes $\log D = f(\log HA)$ sont sensiblement parallèles, et le schéma de l'extraction est alors le même. Mais au voisinage du solvant pur, les courbes accusent de très nettes différences suivant la polarité du diluant. Dans le cas des diluants polaires, ni un changement du schéma d'extraction ni la polymérisation du solvant ne peuvent expliquer les valeurs très fortes (plus de 10) de la pente des courbes. Il faut faire intervenir des modifications sensibles des propriétés du mélange binaire de la phase organique, dues aux variations accentuées

des interactions solvant-diluant. Ces interactions se traduisent d'une part, sur l'activité du solvant en phase organique et, d'autre part (et surtout, puisqu'il n'y a pas d'association stable solvant-diluant) sur les constantes de partage du solvant et du complexe chélaté entre les deux phases — constantes intervenant dans le coefficient global d'extraction.

Les diluants très peu polaires (dodécane) au contraire semblent donner avec le solvant des solutions idéales. L'infléchissement observé sur la courbe aux hautes concentrations traduit une diminution relative de l'activité du dimère, probablement due à la formation d'espèces plus associées.

En ce qui concerne le domaine des basses concentrations, le parallélisme des courbes obtenues avec différents diluants traduit la constance des interactions moléculaires, négligeables dans les diluants peu polaires, et fixées à une valeur caractéristique, dans les diluants polaires.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) G. Duyckaerts, P. Dreze et A. Simon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 13, 1960, p. 332.
(2) D. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll et R. J. Sironen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 1958, p. 276.
(3) Z. Zolarik et H. Pankova, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2325.
(4) K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 63.
(5) W. J. Mc Dowell et C. F. Coleman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 1117.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier*, 75-*Paris*, 3e
et *Département de Chimie, C. E. N.*,
92-*Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Combustion d'un graphite dans un plasma d'oxygène sous basse pression.* Note (*) de MM. **Michel Otterbein** et **Bernard Lespinasse**, transmise par M. Marcel Prettre.

La corrosion de l'échantillon est limitée à sa surface externe. La vitesse globale de réaction, peu affectée par la température, est proportionnelle à la pression totale du courant gazeux; elle est plus importante que celle observée lorsque l'échantillon est en dehors du plasma.

L'oxydation d'un échantillon de graphite polycristallin pour spectroscopie a été étudiée au sein même d'une décharge électrique. L'appareillage, analogue dans son principe à celui décrit par Bonnetain (1), comprend essentiellement :

a. un tube laboratoire en silice traversant une cavité résonnante coaxiale (2) de type 5 reliée à un générateur d'hyperfréquences de 2 450 $Mc.s^{-1}$;

b. un dispositif manométrique permettant de mesurer la quantité de carbone gazéifié par collection des gaz de réaction CO et CO_2.

Un courant d'oxygène très pur circule sous basse pression dans le tube laboratoire. Le champ hyperfréquence développe, au sein du gaz, une décharge lumineuse d'environ 15 cm de longueur qui s'étend de part et d'autre de la cavité résonnante : en l'absence des produits de combustion, cette décharge contient principalement des atomes, des ions et des molécules d'oxygène excitées [(3), (4)].

L'échantillon de graphite pour spectroscopie, placé dans la décharge lumineuse à 1,5 cm en aval de la cavité, se présente initialement sous la forme d'un bâtonnet de 5 mm de diamètre et de 20 mm de longueur. Il est maintenu au contact d'un doigt de gant de silice contenant un thermocouple qui se trouve donc également placé dans la décharge; du fait du couplage thermique médiocre, la valeur indiquée par le thermocouple n'est vraisemblablement qu'une limite inférieure de la température réelle de la surface de carbone; nous la désignerons dans la suite du texte sous le nom de « température apparente » de l'échantillon.

L'ensemble des expériences s'est traduit par la gazéification de 39 % de la masse initiale de carbone. La surface B. E. T. de l'échantillon, calculée à pression relative nulle à partir des isothermes d'adsorption de krypton à — 195°C, est indépendante, aux erreurs de mesure près, du degré d'avancement de la réaction : initialement égale à 1,12 $m^2.g^{-1}$, elle vaut, en effet, 1,14, 1,10 et 1,08 $m^2.g^{-1}$ lorsque 4,5, 21 et 39 % de la masse initiale ont été consommés. On constate, par ailleurs, une diminution analogue de la masse et du volume du bâtonnet de graphite. Ces faits expérimentaux s'accordent avec l'hypothèse d'une combustion limitée à la surface externe de l'échantillon. Ce résultat, analogue à celui observé anté-

rieurement avec l'oxygène atomique lors d'expériences effectuées en dehors de la décharge [(5), (6)], conduit à rapporter la vitesse globale de réaction à la surface géométrique externe.

En maintenant la puissance hyperfréquence à 100 W et sans modifier la position de l'échantillon, on a étudié l'influence des paramètres suivants sur la vitesse globale de combustion : durée de collection des gaz de réaction, température, désorptions sous vide, pression totale du courant gazeux; précisons qu'il s'agit en fait de la vitesse moyenne de combustion car l'usure de l'échantillon, légèrement plus accentuée du côté de la cavité

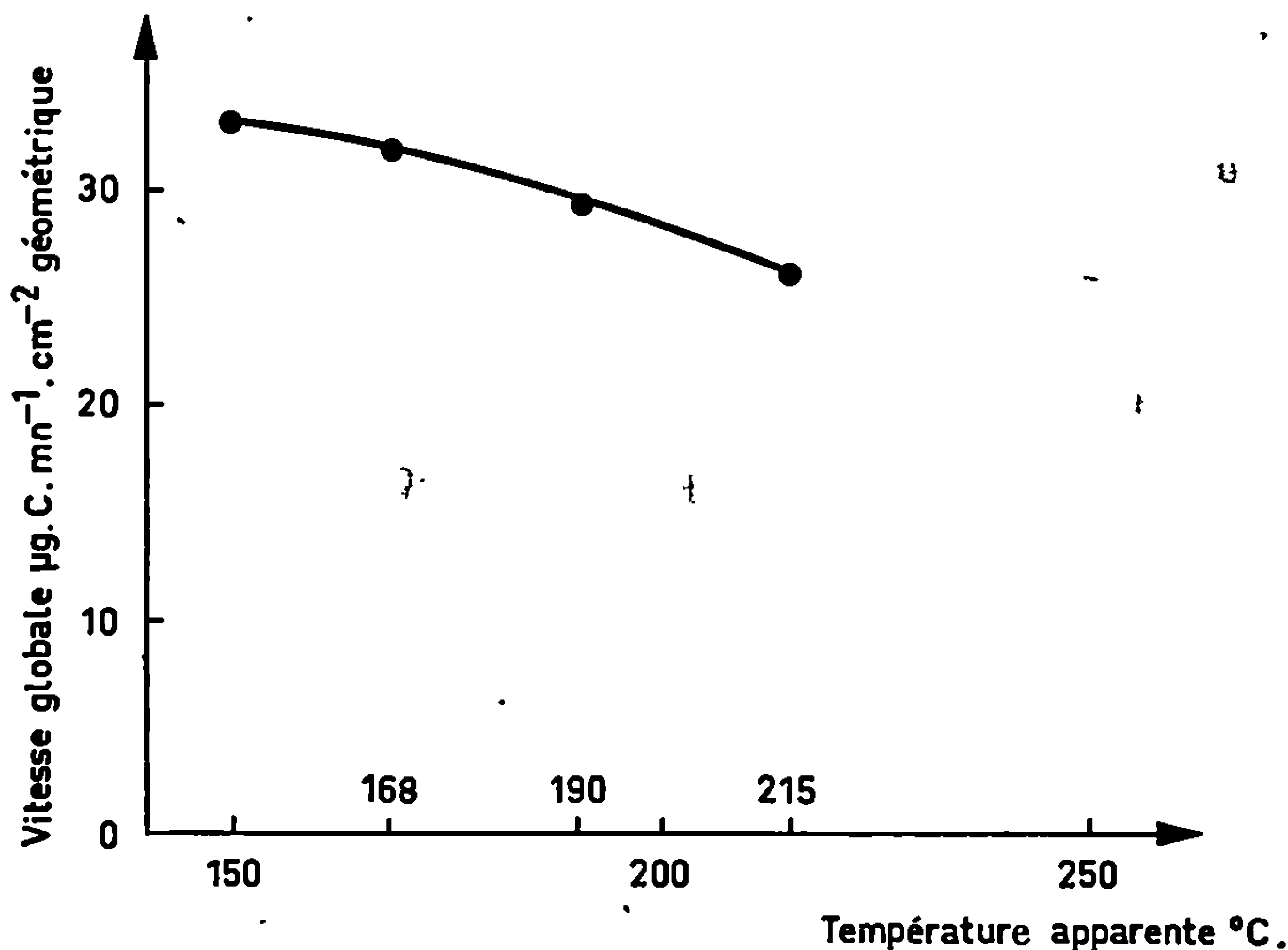


Fig. 1. — Influence de la température apparente de l'échantillon sur la vitesse globale de réaction. P_{totale} = 0,08 mm de mercure.

résonnante, conduit à penser que la concentration en espèces susceptibles de réagir avec la surface de carbone n'est pas constante dans la région de la décharge qui l'entoure.

L'influence de la durée de collection a été étudiée sous 0,08 mm de mercure, l'échantillon étant en équilibre thermique avec le laboratoire à l'instant, pris pour origine des temps, du déclenchement de la décharge; dans ces conditions, la température apparente se stabilise à 150°C. Les vitesses globales calculées à partir des quantités de gaz de combustion collectées pendant 10, 15, 30 et 60 mn sont statistiquement identiques et reproductibles à moins de 10 % près; il semble donc que le régime transitoire soit court bien que la température apparente de l'échantillon ne se stabilise qu'après 5 mn de combustion. Les vitesses mesurées lorsque l'échantillon est porté initialement à 60, 106 puis 150°C à l'aide d'un four entourant le tube laboratoire manifestent une légère décroissance à mesure que la température apparente passe de 150 à 215°C (*fig.* 1); l'analyse

statistique des résultats expérimentaux confirme que la vitesse à 150°C est significativement plus grande que la vitesse mesurée lorsque les températures apparentes sont supérieures à 190°C. Il est possible que cet effet résulte, au moins pour une part, d'un abaissement de la concentration en espèces actives au voisinage de la surface de carbone; cet abaissement,

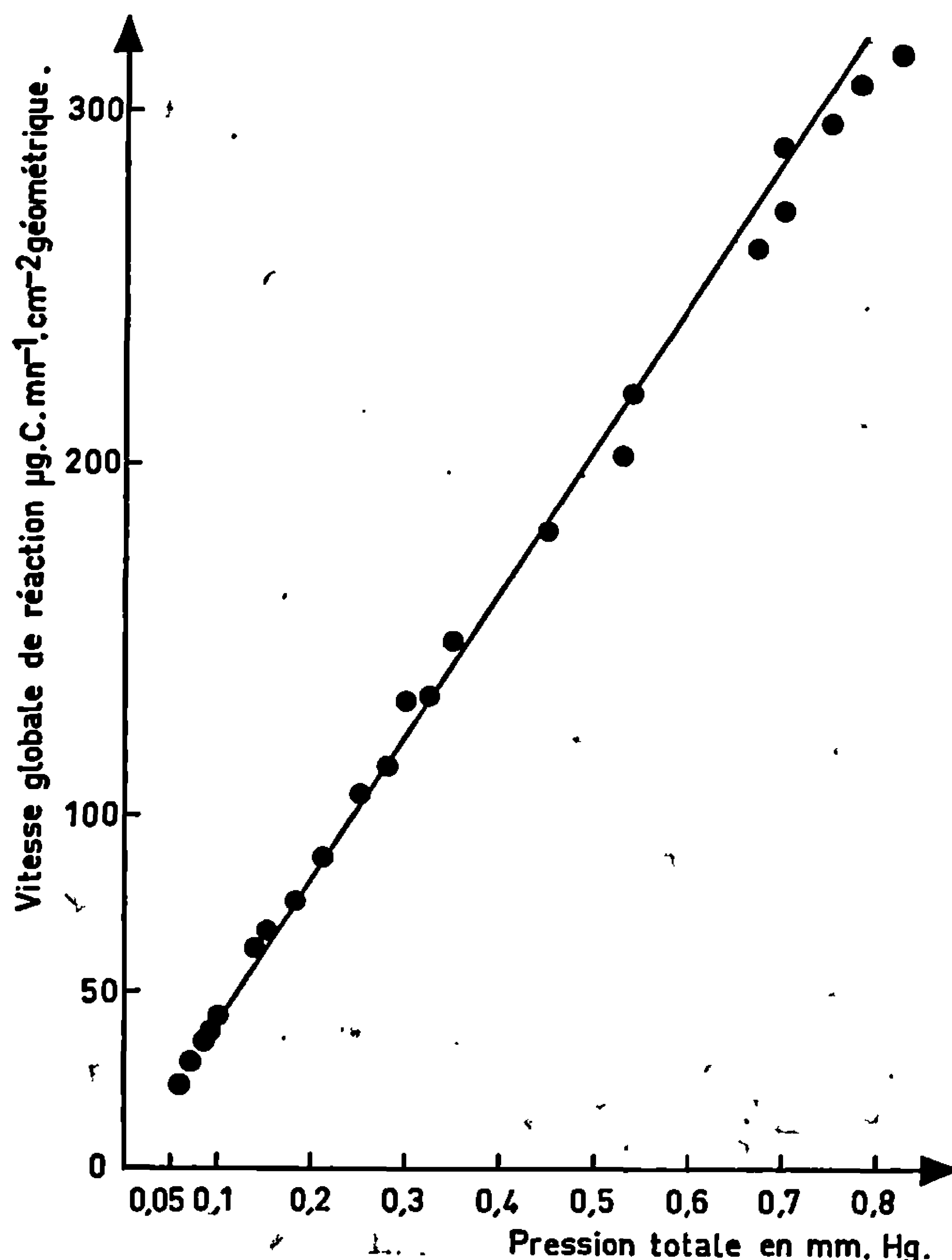


Fig. 2. — Évolution de la vitesse globale de réaction en fonction de la pression totale du courant gazeux.

compatible avec la diminution de la durée de vie de ces espèces à mesure que la température croît [(7), (8)] pourrait résulter également d'une variation défavorable du couplage entre la cavité résonnante et le milieu gazeux. Notons que, dans le domaine adjacent des températures comprises entre 215 et 300°C, Holland et Gleit (9) ont observé que la vitesse augmente et mesuré une énergie apparente d'activation de 6,5 kcal.mole^{-1}.

Les gaz de réaction étant, par nécessité expérimentale, évacués périodiquement du tube laboratoire, on a examiné l'incidence du dégazage systématique de l'échantillon sur sa vitesse de combustion ultérieure : dans le domaine des températures exploré, compris entre l'ambiante et 950°C, aucune influence n'a été décelée. Ce résultat est analogue à celui

observé avec l'oxygène atomique lorsque la température de combustion est supérieure à 160°C (5).

L'influence de la pression totale du courant gazeux a été étudiée dans des conditions expérimentales identiques, à la température apparente de 150°C; le domaine exploré s'étend de 0,05 à 0,82 mm de mercure : la figure 2 montre que la vitesse globale de réaction est sensiblement proportionnelle à la pression.

Il paraît logique de penser que la combustion de l'échantillon dans la décharge n'est pas seulement due à l'oxygène atomique mais à d'autres espèces actives, ions ou molécules excitées; dans nos conditions expérimentales, la vitesse de réaction qui atteint par exemple $37 \mp 2\ \mu g.C.mn^{-1}.cm^{-2}$ sous la pression totale de 0,09 mm de mercure et à la température apparente de 150°C s'abaisse en effet à $13\ \mu g.C.mn^{-1}.cm^{-2}$ lorsque, toutes choses restant identiques par ailleurs, l'échantillon, placé hors de la décharge lumineuse à 4 cm en aval, est attaqué par l'oxygène atomique seul [(5), (6)]; cette diminution de la vitesse qui ne semble pas imputable à la seule décroissance de la concentration en oxygène atomique nous conduit, actuellement, à tenter d'estimer la participation des différentes espèces actives à la réaction dans la décharge.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) L. Bonnetain, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 266; *Thèse*, Nancy, 1958.

(2) F. C. Fehsenfeld, K. M. Evenson et H. P. Broida, *Rev. Sci. Inst.*, 36, 1965, p. 294.

(3) J. W. Linnett et D. G. H. Mardsen, *Proc. Roy. Soc.*, 234 A, 1956, p. 489.

(4) J. T. Herron et H. I. Schiff, *Canad. J. Chem.*, 37, 1959, p. 1690.

(5) M. Otterbein, *Thèse*, Lyon, 1966.

(6) M. Otterbein et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2563.

(7) J. C. Greaves et J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1346.

(8) V. V. Voevodskii et G. K. Lavrovskaya, *Zhur. Fiz. Khim.*, 25, 1951, p. 1050; *Chem. Abstr.*, 46, 1952, p. 2893.

(9) C. E. Gleit, W. D. Holland et R. C. Wrigley, *Nature*, 200, 1963, p. 69.

(Laboratoire de Génie chimique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,* 69-*Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Stéréochimie et réactivité photoréductrice des phényl-pyridyl-cétones dans l'isopropanol.* Note (*) de MM. **Philippe Traynard** et **Jean-Pierre Blanchi**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les rendements quantiques Φ de photoréduction dans l'isopropanol sont déterminés pour la phényl-pyridyl-4-cétone (Φ = 1,04), la phényl-pyridyl-3-cétone (Φ = 0,68) et pour la phényl-pyridyl-2-cétone (Φ = 0,27). Le calcul de la charge portée par l'oxygène du groupement carbonyle est en accord avec la réactivité photoréductrice relative de ces cétones.

Nous avons montré dans une Note précédente, l'existence d'une correspondance entre la charge de l'oxygène des phényl-thiényl-cétones et leur réactivité photoréductrice ([1]). Nous étudions ici les trois phényl-pyridyl-cétones isomères.

1. Stéréochimie. — Le calcul des grandeurs moléculaires effectué selon Parr-Pariser ([2]) nécessite la connaissance préalable de la géométrie de la molécule. La comparaison entre la valeur expérimentale du moment dipolaire déterminé à 20°C dans le cyclohexane et la valeur calculée par composition vectorielle, nous a permis d'évaluer les conformations de la phényl-pyridyl-2-cétone et de la phényl-pyridyl-3-cétone. Nous avons utilisé les dimensions et le moment dipolaire (2,23 D) de la pyridine donnés par Anno ([3]). Pour la phényl-pyridyl-4-cétone, la composition des moments dipolaires élémentaires ne peut donner aucune indication sur l'angle α du plan du noyau pyridyl avec le plan du groupement carbonyle. L'étude de la relation entre l'effet de solvant en spectrographie ultraviolette et la stéréochimie des phényl-thiényl-cétones ([4]) nous a permis de mettre en évidence une correspondance entre l'angle α et le recouvrement respectif des bandes d'absorption n-π^* et π-π^* en solvant polaire. Pour $\alpha = 0°$ (phényl-thiényl-2-cétone), la bande d'absorption n-π^* qui subit un déplacement hypsochrome important en solvant polaire, est recouverte par l'absorption π-π^*; pour $\alpha = 90°$ (phényl-thiényl-3-cétone), le recouvrement est faible. Le spectre d'absorption ultraviolet de la phényl-pyridyl-4-cétone en solvant polaire, est intermédiaire entre les deux cas extrêmes cités ci-dessus. Ceci peut être considéré comme un indice nous permettant d'évaluer grossièrement la stéréochimie de cette cétone. Un angle α de 30° semblerait raisonnable. Nous nous sommes assurés toutefois que lorsque α passe de 0 à 90°, la charge n-π^* de l'oxygène ne passe que de —0,488 à —0,444. Comme nous le verrons plus loin, une telle variation de la charge ne modifie pas le classement par ordre de charge décroissante établi pour les trois cétones isomères.

TABLEAU I.

Composé.	μ (debyes).	α.
Phényl-pyridyl-2-cétone	2,72	30
Phényl-pyridyl-3-cétone	2,94	90
Phényl-pyridyl-4-cétone	3,00	30°

α, angle du pyridyle et du plan contenant le groupement carbonyle.

2. CALCUL DES CHARGES. — L'intégrale de résonance β_{pq} du groupement carbonyle est calculé à partir de la relation suivante :

$$\frac{\beta_{pq}}{\beta_{pr}} = \frac{S_{pq}}{S_{pr}}, \tag{1}$$

où β_{pr} représente l'intégrale de résonance correspondant à la liaison carbone-carbone adjacente au groupement carbonyle; nous avons pris ici la valeur numérique (—1,58 eV) donnée par Mc Clelland pour la benzophénone ([3]); S_{pq} et S_{pr} représentent les intégrales de recouvrement correspondantes.

En utilisant les notations de Parr-Pariser ([2]), l'intégrale de résonance s'écrit

$$\beta_{pq} = \frac{S_{pq}}{2}\left[W_{2p}^{p} + W_{2q}^{q} - \sum_{k\neq p}(\langle pp\,|\,kk\rangle + \langle qq\,|\,kk\rangle) - \frac{P_{pq}}{S_{pq}}\langle pp\,|\,pq\rangle\right], \tag{2}$$

où W_{2p}^{p} représente l'énergie potentielle des électrons $2p\pi$ de l'atome p; $\langle pp\,|\,kk\rangle$ l'intégrale de répulsion entre les électrons $2p\pi$ de l'atome p et ceux de l'atome k; P_{pq} l'indice de liaison entre les atomes p et q.

Dans le cas présent, pour chaque intégrale de résonance écrite selon la relation (2), la valeur numérique calculée de la somme algébrique entre crochets est constante à 5 % près. La relation (1) sera donc pour nous une bonne approche de calcul; l'accord satisfaisant entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de la première transition π-π^* pour chacune des trois cétones en est une preuve.

La charge $q_p^{n^*}$ de l'état excité n-π^* s'exprime en fonction de la charge q_p de l'état fondamental :

$$q_p^{n^*} = q_p - (C_p^{n+1})^2,$$

où C_p^{n+1} est le vecteur propre correspondant à la fonction propre de l'orbitale atomique de l'atome p, ici l'oxygène, dans la première orbitale moléculaire inoccupée de l'état fondamental.

La charge globale q^* s'exprime alors par

$$q^* = q^{\sigma^*} + q_p^{n^*},$$

où q^{σ^*} représente la charge relative aux électrons σ de l'atome p, charge que nous supposons identique pour les trois cétones envisagées ([1]).

3. CHARGES ET RÉACTIVITÉ PHOTORÉDUCTRICE. — L'étude du réarrangement des pinacols en série hétérocyclique conduit Kegelman et Brown à préparer les pinacols correspondants aux phényl-pyridyl-cétones (6). Le but initial de ces auteurs étant d'obtenir les pinacols avec un rendement optimal, seule la photoréduction de la phényl-pyridyl-3-cétone dans l'isopropanol est mentionnée dans leur publication. Les autres pinacols sont préparés par voie chimique. Nous montrons dans ce travail que la photoréduction des trois cétones isomères se produit dans l'isopropanol. Nous avons déterminé le rendement quantique Φ de disparition pour chaque cétone selon la méthode de Parker (7).

Les échantillons de concentration 0,25 M dans l'isopropanol, sont irradiés par une lampe « Hanau » Q 1200 de 900 W. L'intensité d'irradiation est de $4,5.10^{17}$ quanta.mn^{-1}.cm^{-2}. La quantité de cétone qui a réagi est mesurée par l'absorption ultraviolette de la transition π-π^* entre 250 et 280 mμ pour chaque isomère, région dans laquelle les produits formés n'absorbent pas (une étude détaillée de ces derniers composés est en cours).

Les résultats expérimentaux et les charges calculées pour l'oxygène du groupement carbonyle sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II.

Composé.	q_p.	$(C_p^{n+1})^2$.	q_p^{n*}.	q^*.	Φ.
Phényl-pyridyl-4-cétone.....	—0,260	0,213	—0,473	$q^{\sigma*}$ — 0,473	1,04
Phényl-pyridyl-3-cétone.....	—0,285	0,219	—0,504	$q^{\sigma*}$ — 0,504	0,68
Phényl-pyridyl-2-cétone.....	—0,295	0,221	—0,516	$q^{\sigma*}$ — 0,516	0,27

Comme pour les phényl-thiényl-cétones, nous constatons ici que la diminution relative de la réactivité photoréductrice d'une cétone par rapport à son isomère correspond à une diminution de la charge globale q^* portée par l'oxygène, vérifiant à nouveau l'hypothèse de Porter (8).

CONCLUSION. — Nous avons comparé la réactivité photoréductrice des trois phényl-pyridyl-cétones. Malgré les approximations faites, le calcul des charges recoupe de façon satisfaisante les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) P. TRAYNARD et J.-P. BLANCHI, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1511.
(2) R. G. PARR, *The quantum theory of molecular electronic structure*, W. A. Benjamin, New York, 1963, p. 247.
(3) T. ANNO, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 867.
(4) P. TRAYNARD et J.-P. BLANCHI, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1492.
(5) B. J. MC CLELLAND, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 2073.
(6) M. R. KEGELMAN et E. W. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4649.
(7) C. G. HATELARD et C. A. PARKER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 235, 1956, p. 518.
(8) G. PORTER et P. SUPPAN, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 1364.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences de Grenoble, B. P. nº 22,
38-*Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement cathodique du perrhénate de sodium sur électrode à gouttes de mercure.* Note (*) de MM. **Maurice Gross**, **Paul Lemoine** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nos résultats montrent que, lors de sa réduction sur électrode à gouttes de mercure en milieu KCl 1 M, le perrhénate de sodium se réduit à l'état de rhénium métallique. La réaction électrochimique est fortement irréversible. Le coefficient de passage est faible : $\alpha = 0{,}135 \pm 0{,}005$. Nous proposons deux équations globales de réaction.

Nous avons entrepris une étude polarographique afin de déterminer le mécanisme de la réduction électrochimique du perrhénate de sodium en milieu KCl 1 M. Plusieurs mécanismes ont été avancés jusqu'ici, correspondant à une réduction du perrhénate en dérivé de Re^{-1}, en une étape [(1), (2), (3), (7)] ou en deux étapes (4).

La cellule d'électrolyse thermostatée à $25 \pm 0{,}5$°C comportait un système classique à trois électrodes. Le balayage des potentiels, ainsi que le tracé automatique des polarogrammes étaient assurés par : un potentiostat, un organe servo-moteur de programmation du balayage des potentiels, un millivoltmètre et un milliampèremètre ainsi qu'un enregistreur galvanométrique, et une unité d'amortissement de notre fabrication. Les potentiels ont été repérés par rapport à l'électrode au calomel saturé. Le dégazage de la solution a été assuré par de l'azote U. La gélatine utilisée était à la concentration de 0,5 %. Nous avons opéré sur des solutions de perrhénate de sodium, en milieu KCl 1 M, à des concentrations variant de $1{,}96.10^{-5}$ à $1{,}36.10^{-4}$ ion-g/l.

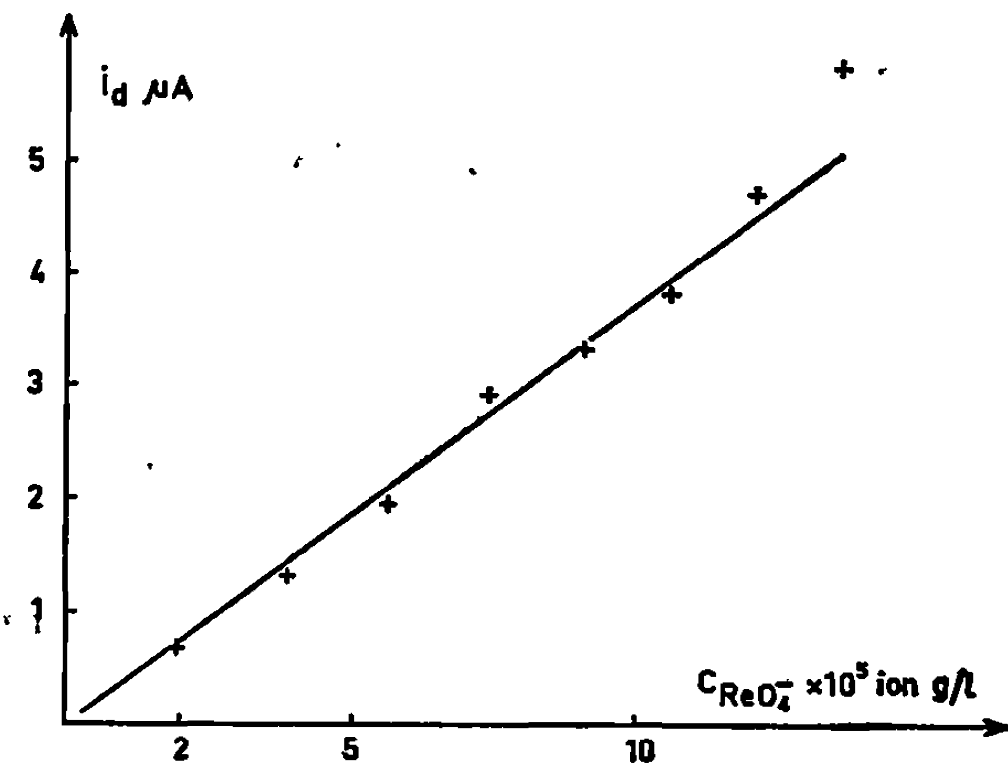
Nous avons observé deux vagues polarographiques, dont les potentiels de demi-vague sont respectivement $-1{,}44 \pm 0{,}01$ et $-1{,}74 \pm 0{,}01$ V/E.C.S. Nous avons pu constater que le courant limite observé pour la première vague est un courant de diffusion pure. En effet, il existe une relation linéaire entre i et $h^{1/2}$ corrigé, i étant le courant limite obtenu pour différentes valeurs de h corrigé (h corrigé est la hauteur du réservoir de mercure alimentant le capillaire, corrigée de la tension interfaciale mercure-solution). Tous les autres paramètres ont été maintenus constants au cours de ces mesures. Nous pouvons donc, dès lors, appliquer la relation d'Ilkovic, compte tenu de la correction de sphéricité, au courant limite de diffusion de la première vague polarographique :

$$i_d = 607\, n m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{2}} c \left(1 + \frac{39{,}65\, D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{6}}}{m^{\frac{1}{3}}} \right) = kc. \tag{1}$$

Nous avons constaté que cette équation était vérifiée par le système étudié (*voir* figure).

Nous avons utilisé trois méthodes distinctes, permettant de comparer les résultats obtenus : une méthode s'appuyant sur la comparaison directe avec le système connu Cd/Cd^{2+}, une méthode utilisant la loi d'Ilkovic corrigée et une méthode de mesure des courants instantanés.

La première méthode consiste à comparer les courants limites de diffusion obtenus pour des polarogrammes effectués sur des solutions, respectivement de ReO_4^- et de Cd^{2+}, de même concentration analytique,



dans KCl 1 M, tous les autres paramètres étant constants. Nous avons déterminé la valeur du coefficient de diffusion D des ions ReO_4^- à partir de mesures de conductibilité sur des solutions aqueuses de $NaReO_4$ à $25 \pm 0{,}05°C$:

$$D_{ReO_4^-} = 15{,}22.10^{-6}\,cm^2.s^{-1}$$

à dilution infinie dans l'eau. Ces mesures montrent (tableau I) que $NaReO_4$ est un électrolyte fort, ce qui est tout à fait concordant avec la valeur de

TABLEAU I.

C_{NaReO_4} (mole/l)	0,1	0,02	0,01	0,002	0,001	0,0005	0,0001
$\Lambda_0^{25°C}$ ($\Omega^{-1}.cm^2$)	93,26	102,80	104,3	106,1	106,35	106,7	107,0
$\Delta\Lambda$	0,07	0,08	0,3	0,1	0,15	0,1	0,1

la constante de dissociation [6] de $HReO_4$, dont le pK a été donné égal à — 1,25. On peut donc écrire

$$(2)\qquad \frac{i_d ReO_4^-}{i_d Cd^{2+}} = \frac{n D^{\frac{1}{2}} ReO_4^-}{2 D^{\frac{1}{2}} Cd^{2+}} = 0{,}693\, n.$$

Le tableau II résume les mesures effectuées par cette méthode. La valeur moyenne $n = 6,85$, proche de 7 à l'imprécision sur $D_{ReO_4^-}$ près, montre que 7 électrons sont échangés lors de la première étape électrochimique correspondant à la première vague polarographique.

TABLEAU II.

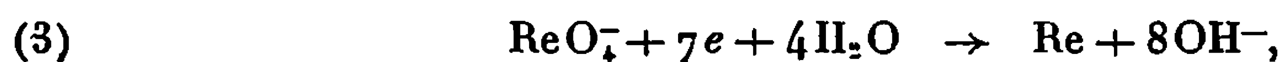
$C_{ReO_4^-}$ et Cd^{2+} ($\times 10^5$ ion-g/l).....	5,64	7,38	9,02	10,6	12,1	13,6
$i_{ReO_4^-}$ (μA)........................	2,50	3,0	3,8	4,45	5,0	6,40
$i_{Cd^{2+}}$ (μA)........................	0,53	0,65	0,80	0,93	1,05	1,30
n...........................	6,81	6,65	6,85	6,89	6,86	7,09

La seconde méthode consiste à utiliser la loi d'Ilkovic corrigée, pour déterminer n à partir de (1), le courant limite observé étant un courant de diffusion.

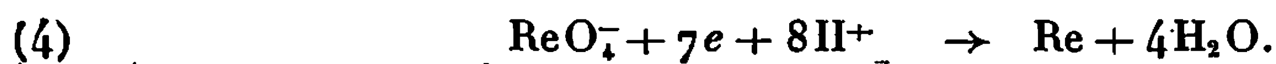
Pour les concentrations $1,96.10^{-5}$, $3,84.10^{-5}$ et $5,64.10^{-5}$ ion-g ReO_4^-/l, nous avions $m^{2/3}t^{1/6} = 2,06$, et $m^{2/3}t^{1/6} = 2,40$ pour les autres concentrations. Les mesures effectuées donnent une moyenne $n = 6,65$, ce qui confirme le résultat précédent.

La troisième méthode a consisté à enregistrer photographiquement la fonction $i = kt^n$ pendant la durée de vie d'une goutte de mercure. Pour des valeurs différentes du potentiel appliqué à l'électrode à gouttes, valeurs situées sur le palier de diffusion de la première vague, le calcul donne pour n des valeurs comprises entre 6,50 et 7,02, ce qui corrobore les résultats obtenus ci-dessus.

En outre, une série de polarogrammes en milieu aprotique ($LiClO_4$ dans le diméthylformamide) montre l'intervention du proton ou de l'eau dans l'équation de réduction en milieu neutre. A partir des résultats qui précèdent, on peut établir deux équations globales également possibles, valables en milieu neutre :



(3) $$ReO_4^- + 7e + 4H_2O \rightarrow Re + 8OH^-,$$



(4) $$ReO_4^- + 7e + 8H^+ \rightarrow Re + 4H_2O.$$

D'après elles, on doit s'attendre à observer une seconde vague, due à la décharge des protons sur Re, ce que l'on observe effectivement à $-1,74$ V/E. C. S. La surtension de réduction de H^+ sur Re est en effet [6], de l'ordre de $-0,04$ V/E. N. H.

Enfin, on sait que les vagues irréversibles satisfont à l'équation

(5) $$U = U_{\frac{1}{2}} - \frac{RT}{\alpha n F} \operatorname{Ln} \frac{i}{i_d - i}.$$

Ceci nous a permis de calculer le coefficient de passage apparent égal à $0,135 \pm 0,005$, donc de faible valeur.

Nous avons ainsi montré que la réduction polarographique du perrhénate de sodium en milieu neutre KCl 1 M produit du rhénium métallique et non du Re (— I). La seconde vague polarographique observée est due à la décharge du proton sur le Re formé. La réaction électrochimique, traduite par les deux réactions (3) et (4) est fortement irréversible.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) J. J. LINGANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1001.
(2) R. COLTON, J. DALZIEL, W. P. GRIFFITH et G. WILKINSON, *Nature*, 1960, p. 71.
(3) C. L. RULFS et P. J. ELVING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3281.
(4) R. GEYER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 263, 1950, p. 47.
(5) N. BAILEY, A. CARRINGTON, K. A. K. LOTT et M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.*, 1, 1960, p. 290.
(6) M. J. JONCICH, L. S. STEWART et F. A. POSEY, *J. Electrochem. Soc.*, 112, n° 7, 1965, p. 717.
(7) S. TRIBALAT, *A surveg of different methods for determination of Rhenium*, Rhenium, Gonser Ed. (Elsevier Publishing), 1962.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie phgsique du Corps Solide,
Faculté des Sciences,
1, rue Biaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Frottement interne en fonction de l'amplitude de déformation dans l'uranium.* Note (*) de Mlle **Christiane Terras** et M. **Gérard Delarue**, transmise par M. Paul Bastien.

Le frottement interne de l'uranium a été mesuré en fonction de l'amplitude de déformation. Une trempe provoque une augmentation très importante du frottement interne, alors que des déformations préalables par traction ont un effet d'autant moins marqué qu'elles sont grandes.

L'uranium étant un matériau très anisotrope, les contraintes induites par le refroidissement aux joints de grains et à l'intérieur de ceux-ci, sont très variables, ce qui explique, d'après Friedel ([1]), l'absence de limite élastique de l'uranium polycristallin. On peut s'attendre corrélativement à des anomalies des variations du frottement intérieur Q^{-1} en fonction de l'amplitude de la déformation. L'appareil utilisé est un pendule du type Collette [([2]), ([3]), ([4])] équipé d'un suiveur de spot Sefram. La méthode expérimentale a été décrite en détail par Collette et Saada ([5]). Après chaque traitement, nous avons mesuré Q^{-1} pour différentes valeurs de la déformation maximale croissantes puis décroissantes dans l'intervalle 10^{-6}-10^{-4}. L'éprouvette est préparée à partir d'uranium dont la teneur en impuretés ne dépasse pas 0,05 % (0,01 % de carbone environ). Elle a la forme d'une lame de dimensions : $67 \times 10 \times 0{,}65$ mm. L'éprouvette, brute de coulée, a subi un laminage unidirectionnel de 60 %, puis elle a été recuite 64 h à 450°C sous vide de façon à obtenir une taille de grain moyenne de 20 μ.

Résultats expérimentaux. — La courbe 1 *b* représente le frottement intérieur $Q^{-1} = \Delta/\pi$ en fonction de l'amplitude maximale de déformation d'une éprouvette d'uranium recuite 64 h sous vide à 450°C et refroidie lentement dans le four (6 h environ). Le frottement intérieur est peu élevé et croît légèrement si la déformation dépasse 8.10^{-6}.

La courbe 1 *a* représente le frottement intérieur $Q^{-1} = \Delta/\pi$ pour la même éprouvette recuite 24 h à 450°C et trempée à l'eau. Le fond continu est plus élevé que pour le premier traitement *b*.

La figure 2 représente $Q^{-1} = f(\varepsilon)$ pour un échantillon déformé. On constate d'abord une certaine augmentation de Q^{-1} pour une déformation préalable de 0,52 %, puis si on déforme davantage l'éprouvette (courbe *c*) le frottement intérieur diminue et revient au niveau *a*, une traction supplémentaire (courbe *d*) ne change alors pratiquement plus le niveau de Q^{-1}.

Discussion. — Différentes théories [([6]) à ([11])] permettent d'expliquer la variation du décrément Δ en fonction de l'amplitude [([12]) à ([17])] : $\Delta = \Delta_{I} + \Delta_{II} + \Delta_{P}$ [([6]), ([17])].

1° Δ_I : pour de faibles contraintes, le frottement intérieur ne varie pas en fonction de ε. C'est le fond continu observé ici pour $\varepsilon < 8.10^{-6}$.

2° Δ_H (*fig.* 3), décrément hystérésitique correspondant au désancrage et au réancrage des dislocations par les atomes d'impuretés (6) :

$$H = \frac{C_1}{\varepsilon} \exp - \frac{C_2}{\varepsilon},$$

où C_1 est proportionnel à L_n^3/L_c^2 et C_2 à $1/L_c$, L_n est la longueur d'une boucle de dislocation; L_c la distance entre les ancrages.

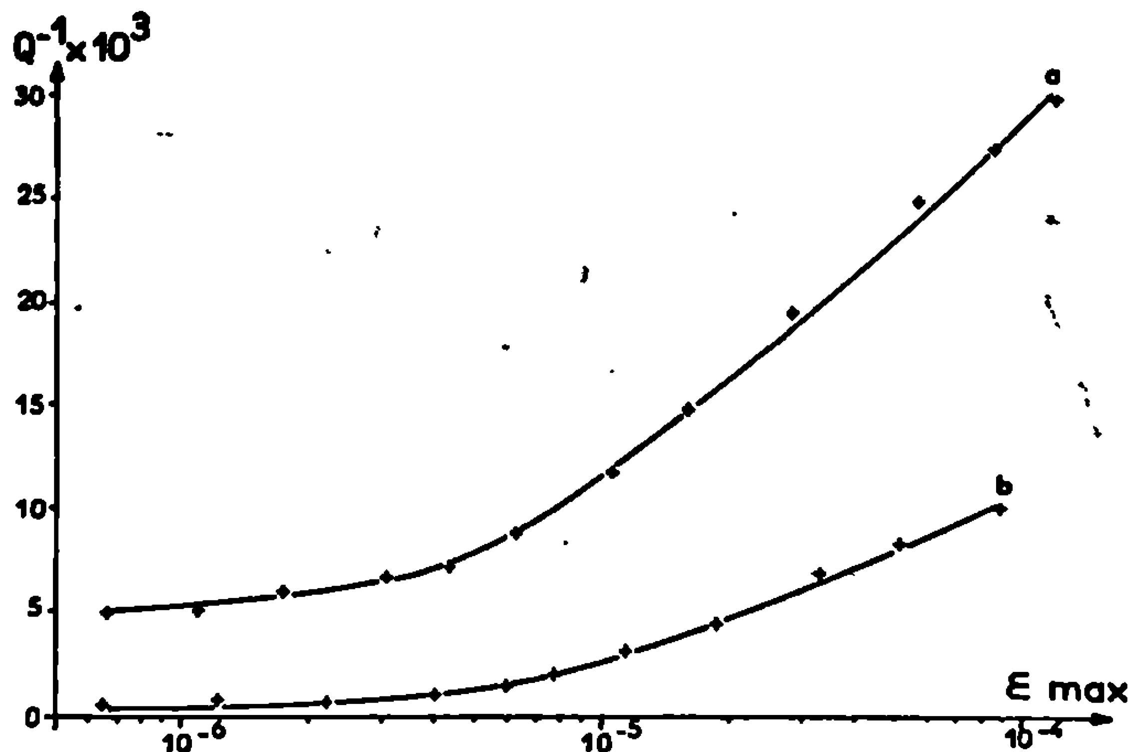


Fig. 1. — Influence du traitement de refroidissement sur une érpouvette d'uranium naturel à grains fins ($Q^{-1} \to \varepsilon$).
Traitements : *a*. Recuit 64 h à 450°C et trempe à l'eau; *b*. Recuit 24 h à 450°C et refroidissement.

Cette formule reste applicable pour des expériences effectuées à la température ambiante [(11), (16), (17)].

3° Δ_P (*fig.* 4 *a*), décrément d'origine plastique (17).

Les courbes représentant les variations de Δ_H et Δ_P en fonction de ε occupent l'une par rapport à l'autre des positions variables suivant les cas.

En utilisant ces expressions nous allons nous efforcer d'expliquer l'augmentation importante du frottement intérieur dans l'uranium après trempe et sa variation plus faible et même négligeable après écrouissage.

Dans le cas de l'uranium, en raison de l'anisotropie des coefficients de dilatation, il existe dans l'échantillon polycristallin, une distribution de contraintes dont la moyenne est nulle. Des déformations plastiques locales apparaissent donc pour des sollicitations très faibles et le volume des zones ainsi déformées augmente avec l'amplitude de la déformation. De ce fait, il existe probablement une composante Δ_P du décrément qui est une fonction de ce volume. Ainsi, elle apparaîtrait pour de très faibles déformations mais n'augmenterait pas aussi vite que dans un métal isotrope où, à partir de la limite élastique, la déformation plastique intéresse

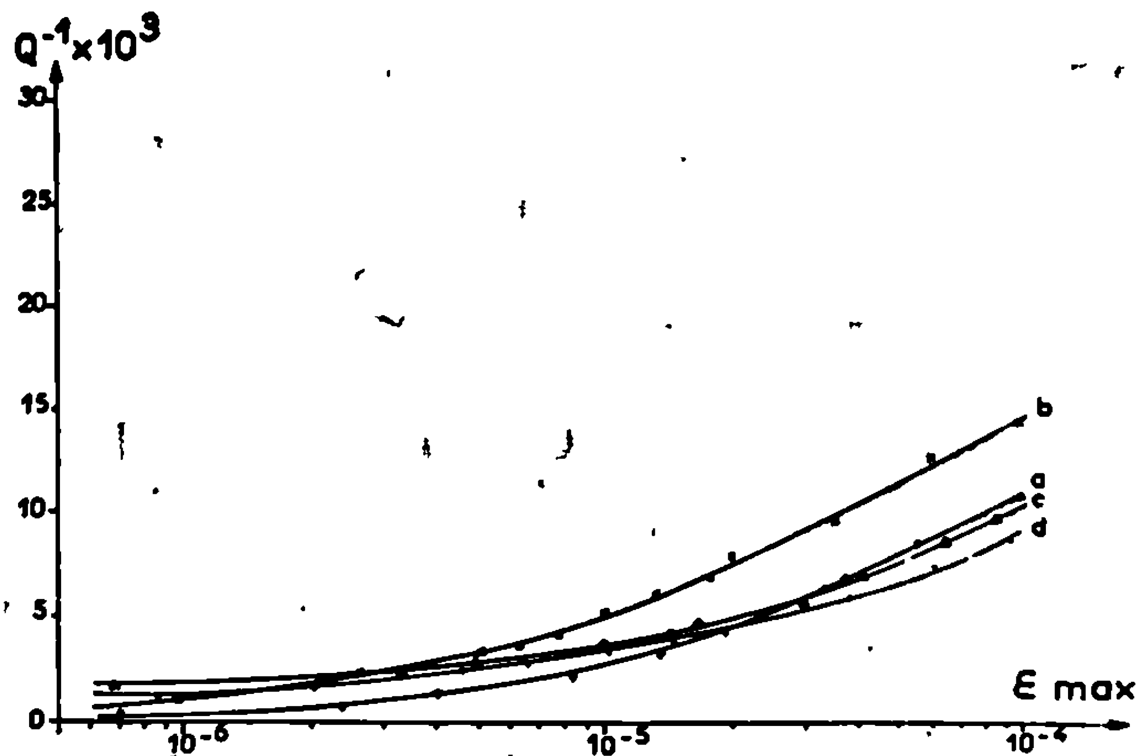


Fig. 2. — Traitements : *a.* Échantillon recuit 24 h à 450°C et refroidissement lent; *b.* Traction 0,52 %; *c.* Traction 2,50 %; *d.* Traction 5,46 %.

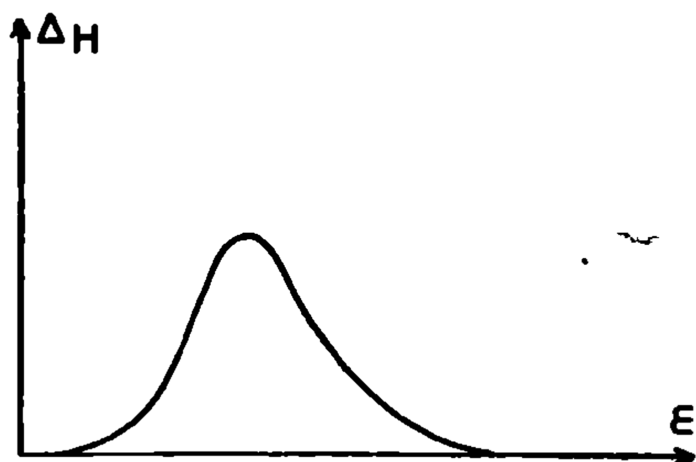


Fig. 3.

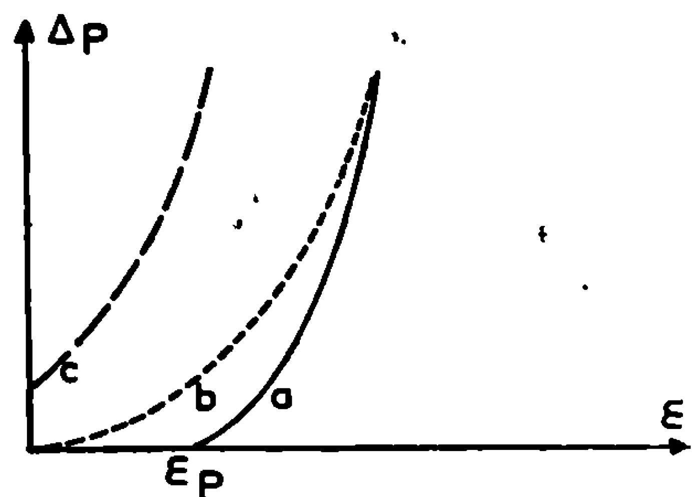


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de Δ_H en fonction de l'amplitude de déformation.

Fig. 4. — Variations théoriques probables de Δ_P : *a.* pour un métal ayant une limite élastique; *b.* pour de l'uranium non écroui; *c.* pour de l'uranium trempé.

le volume entier de l'échantillon. L'effet de la trempe est probablement d'étendre le volume des zones où apparaissent les déformations plastiques locales, ce qui déplacerait par conséquent la courbe $\Delta_P = f(\varepsilon)$ vers les faibles déformations. Il est possible également qu'après trempe les distances L_c entre les ancrages ne soient pas les mêmes qu'après un refroidissement lent.

Quand l'échantillon est déformé par traction jusqu'à une contrainte σ_0, une proportion importante des grains serait déformée plastiquement avant l'expérience de frottement intérieur. Ces grains n'apporteraient donc pas de contribution à l'augmentation de Δ_P tant que la valeur de la contrainte n'aurait pas atteint σ_0. A cette valeur qui dépasse largement le niveau atteint dans nos expériences une augmentation brusque de Δ_P serait observée. Plus le taux de déformation préalable serait élevé, plus le nombre de grains ne contribuant plus à augmenter Δ_P serait élevé et plus la varia-

tion de Δ_P serait faible pour de petites déformations. D'autre part, quand on écrouit un métal, la longueur L_n des boucles de dislocations devient plus courte et la distance L_c entre ancrages aurait tendance à augmenter. Donc Δ_H diminue. Ces effets conjugués sur Δ_P et Δ_H permettraient ainsi d'expliquer les résultats de nos expériences.

CONCLUSION. — On note donc un important effet de la trempe, qui augmente le frottement interne. D'autre part, l'influence dela déformation par traction paraît d'autant plus grande que le pourcentage d'allongement est faible.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) FRIEDEL, *Internal stresses and fatigue in metals*, North Holland, P. C. Amsterdam, 1960.
(2) COLLETTE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.
(3) COLLETTE, ROEDER et CRUSSARD, *Mem. scient. Rev. Met.*, 58, 1961, p. 61.
(4) COLLETTE et FUNAKUBO, *Met. Cor. Ind.*, 61.
(5) COLLETTE et SAADA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1954.
(6) GRANATO et LUCKE, *J. Appl. Phys.*, juin 1956, p. 583.
(7) KOEHLER, *Imperfections in nearly perfect crystals*, p. 197.
(8) NOWICK, *Prog. Metal-Phys.*, 4, 1954.
(9) NOWICK, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 249.
(10) NOWICK, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 1129.
(11) TENTONICO, GRANATO et LUCKE, *J. Appl. Phys.*, 64, 1935, p. 220.
(12) HASIGUTI IGATA KAMOSHITO, *Acta Met.*, avril 1962, p. 442.
(13) OKUDA HASIGUTI, *Acta Met.*, avril 1963, p. 257.
(14) CHAMBERS SCHULTZ, *Acta Met.*, avril 1962, p. 466.
(15) POSTNIKOV, *Fizika Ivergodo-Tela*, n° 12, décembre 1966, p. 3652.
(16) HASIGUTI IGATA TANAKA, *Acta Met.*, 65, n° 101-13, p. 1083.
(17) PEGUIN, PEREZ et GOBIN, *Trans. A. I. M. E.*, 67, n° 239, p. 438.

(*C. E. A., Centre d'Études de Bruyères-le-Châtel*, B. P. n° 61, 92-*Montrouge, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymères organisés à séquences amorphes. Influence de la nature du solvant sur les paramètres structuraux des gels mésomorphes.* Note (*) de MM. **André Douy, Joël Rossi** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé anioniquement des copolymères diséquencés polystyrène-polybutadiène et polyisoprène-polyvinyl-2 pyridine, et étudié en utilisant la diffraction des rayons X aux petits angles, la structure périodique des systèmes qu'ils forment lorsqu'on les met au contact d'un solvant préférentiel de l'une des séquences. Nous avons montré que la nature du solvant utilisé n'influence pas les paramètres structuraux tant que le solvant reste préférentiel de la même séquence.

Dans le cadre d'une étude générale des gels mésomorphes des copolymères séquencés et des copolymères organisés qui en dérivent, nous avons entrepris l'étude systématique de l'influence de différents facteurs sur le type de structure observé et sur les paramètres structuraux correspondants. Une Note récente ([1]) décrivait l'influence de la composition du copolymère sur les paramètres structuraux. La présente Note étudie l'influence de la nature du solvant préférentiel.

1. Préparation et caractérisation des copolymères. — La préparation des copolymères polyisoprène-polyvinyl-2 pyridine (PI-P 2 VP) a été effectuée, sous vide poussé, suivant la méthode décrite par M. Fontanille à propos des copolymères polystyrène-polyvinyl-2 pyridine ([2]), c'est-à-dire dans le tétrahydrofuranne à — 60°C avec du cumyl-potassium comme promoteur. La préparation des copolymères polystyrène-polybutadiène a été effectuée de manière semblable.

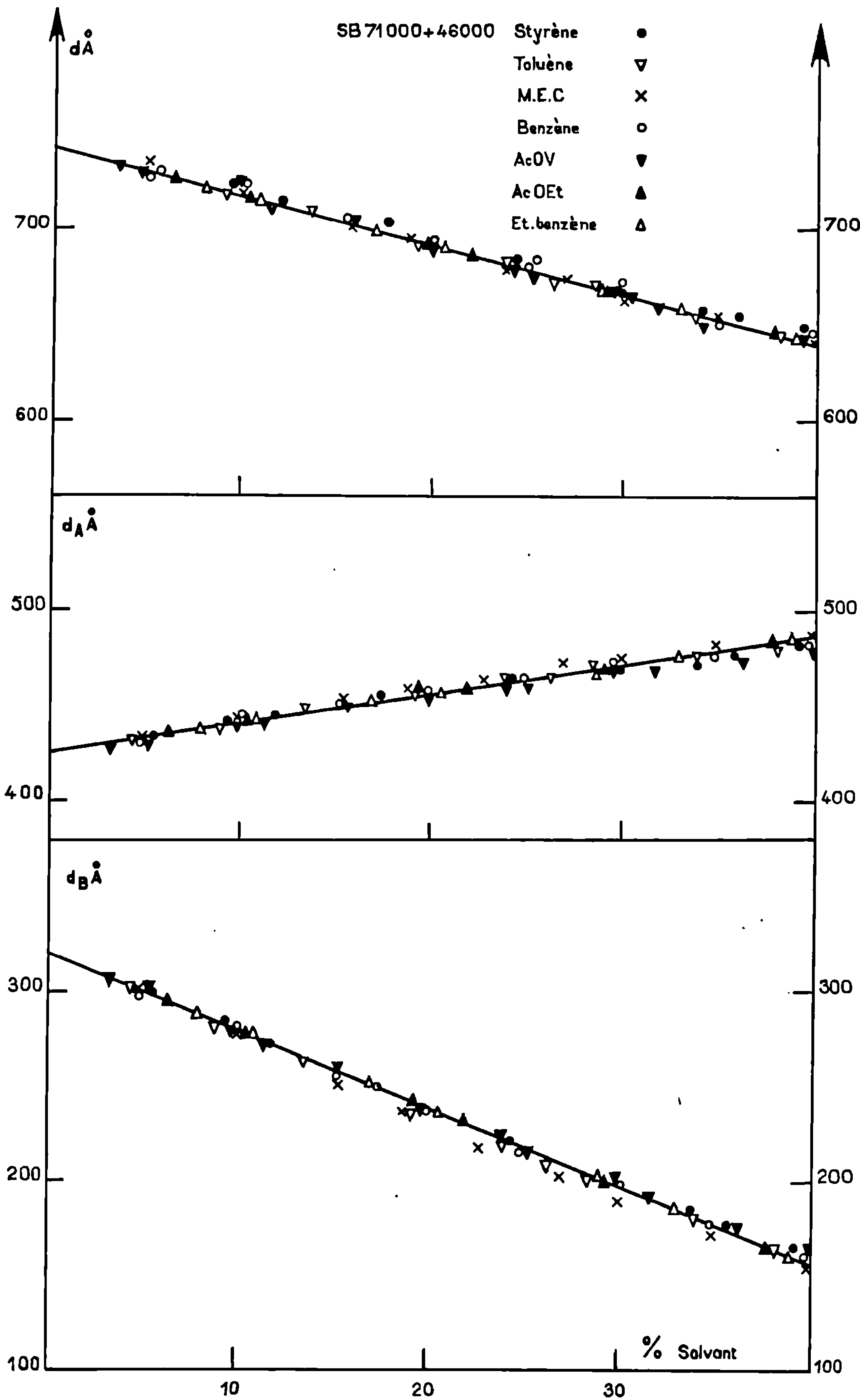
Les masses moléculaires des homopolymères (PI dans un cas, PS dans l'autre) prélevés au cours de la synthèse, avant addition du deuxième monomère, ont été déterminées par chromatographie sur gel perméable (G. P. C.) et par diffusion de la lumière. Les compositions des copolymères ont été déterminées par spectrographie ultraviolette et analyse élémentaire, et ont permis le calcul de la masse totale du copolymère. Le tableau rassemble les caractéristiques des polymères étudiés.

Tableau.

	Nature des séquences.	M_w (1re séquence).	% en poids (1re séquence).	Masse totale.
SB 1	PS-PB	71 000	61	117 000
IV P 22	PI-P 2 VP	17 500	79	21 100

La structure des gels mésomorphes a été déterminée par diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg.

2. Structure des gels mésomorphes de copolymères polystyrène-polybutadiène. — Nous avons préparé des gels en mettant le copoly-



dÅ
SB 71000+46000
Styrène
Toluène
M.E.C
Benzène
AcOV
AcOEt
Et.benzène
700
600
d_AÅ
500
400
d_BÅ
300
200
100
% Solvant
10
20
30

Fig. 1.

mère SB 1 en solution dans les solvants suivants : méthyléthylcétone (MEC), acétate d'éthyle (AcOEt), acétate de vinyle (AcOV), benzène, toluène, éthylbenzène et styrène qui sont tous des solvants préférentiels de la séquence PS. Nous avons montré que la structure est lamellaire pour des compositions en solvant comprises entre 2 et 42 %.

La structure lamellaire est constituée par l'empilement de feuillets plans, indéfinis, parallèles et équidistants; chaque feuillet d'épaisseur d résulte de la superposition de deux couches, une couche d'épaisseur d_A constituée

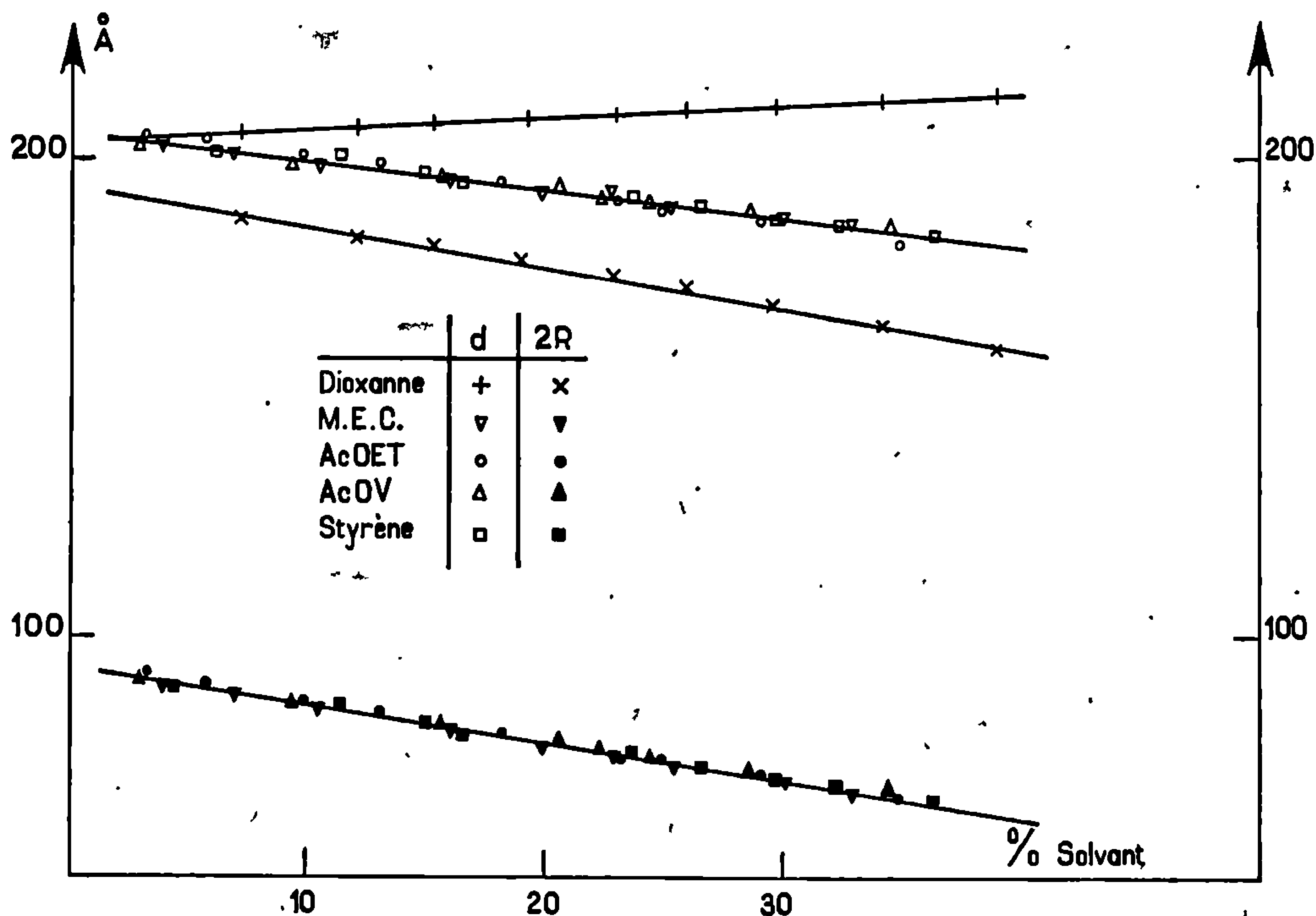


Fig. 2.

par la séquence PS en solution dans le solvant préférentiel et une couche d'épaisseur d_B constituée par la séquence PB insoluble.

Nous avons porté sur la figure 1 les paramètres structuraux d_A, d_B et $d = d_A + d_B$ en fonction de la teneur en solvant. La variation de ces paramètres avec la concentration est linéaire et les points relatifs aux sept solvants utilisés se placent sur une seule droite pour chacun des paramètres étudiés.

3. Structure des gels mésomorphes de copolymères polyisoprène-polyvinyl-2 pyridine. — Nous avons préparé des gels du polymère IVP 22 en utilisant quatre solvants préférentiels de la séquence PI, la méthyléthylcétone (MEC), l'acétate d'éthyle (AcOEt), l'acétate de vinyle (AcOV) et le styrène d'une part, et un solvant préférentiel de la séquence P 2 VP, le dioxanne, d'autre part. Nous avons montré que dans tous les cas la

structure est hexagonale pour des concentrations en solvant comprises entre 1 et 40 %.

Cette structure est constituée par l'assemblage de cylindres indéfinis placés parallèlement les uns aux autres aux nœuds d'un réseau hexagonal. L'intérieur des cylindres est occupé par la séquence insoluble et l'espace entre les cylindres est rempli par la séquence en solution.

Nous avons porté sur la figure 2 la distance *d* entre les axes de deux cylindres voisins et le diamètre 2R d'un cylindre en fonction de la concentration en solvant. Pour chacun des paramètres représentés, les points correspondant aux quatre solvants préférentiels de la même séquence PI se placent sur une seule droite, tandis que les points correspondant au dioxanne, solvant préférentiel de la séquence P 2 VP, se placent sur une droite différente.

4. Conclusion : Influence de la nature du solvant. — Nous venons de montrer que, tant pour la structure lamellaire (cas du copolymère PS-PB) que pour la structure hexagonale (cas du copolymère PI-P2VP) la nature du solvant est sans influence sur les paramètres structuraux aussi longtemps que le solvant utilisé demeure solvant préférentiel de la même séquence. Toutefois, si le solvant utilisé devient solvant préférentiel de l'autre séquence, les paramètres structuraux changent. Si le copolymère conserve la même structure, celle-ci « s'inverse ». C'est le cas du copolymère PI-P 2 VP qui a, dans le dioxanne, une structure hexagonale avec la séquence PI à l'intérieur des cylindres et la séquence P 2 VP à l'extérieur et dans les quatre autres solvants utilisés, une structure toujours hexagonale, mais cette fois avec la séquence P 2 VP à l'intérieur des cylindres et la séquence PI à l'extérieur.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) B. Gallot, R. Mayer et Ch. Sadron, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1292.
(2) M. Fontanille et P. Sigwald, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4083, 4087 et 4095.

(*Centre de Biophysique moléculaire, C. N. R. S., La Source, 45-Orléans, Loiret.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul variationnel du terme de contact des constantes de couplage spin-spin.* Note (*) de MM. **Jacques Paviot** et **Jean Hoarau**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On calcule par une méthode de variation la contribution du terme de contact aux constantes de couplage spin-spin observées en résonance magnétique nucléaire. On utilise une fonetion de variation suggérée par la forme de la fonction perturbée de l'atome d'hydrogène. Cette méthode est appliquée au calcul de la constante de couplage de la molécule d'hydrogène deutérié.

L'hamiltonien décrivant les interactions entre noyaux et électrons d'une molécule se compose d'une somme de quatre termes. Une évaluation théorique de leur importance relative faite par Ishiguro [1] montre que, pour la molécule d'hydrogène deutérié, plus de 90 % de la constante de couplage provient du terme de contact de Fermi. C'est le seul terme dont nous avons tenu compte.

Principe de la méthode. — L'opérateur hamiltonien du problème s'écrit

$$H = H_0 + H_1, \tag{1}$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_j \Delta_j + V, \tag{2}$$

$$H_1 = \frac{8\pi e\hbar^2}{3mc}\sum_N \sum_j \gamma_N\, \delta(\vec{r}_{jN})\, \vec{S}_j . \vec{I}_N, \tag{3}$$

H_0 est l'opérateur du système électronique non perturbé et H_1 le terme de contact. Dans ces expressions, les sommations sur N et sur j portent respectivement sur les noyaux de spin $\vec{I}_N$ et de rapport gyromagnétique γ_N et sur les électrons de spin $\vec{S}_j$ et de masse m. $\delta(\vec{r}_{jN})$ est la fonction de Dirac à trois dimensions.

La méthode consiste à trouver le minimum de la quantité

$$[E] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}, \tag{4}$$

où ψ est la fonction d'onde du système perturbé. En identifiant le terme en $\vec{I}_N . \vec{I}_{N'}$, du développement de (4) avec l'énergie de couplage :

$$E_{NN'} = h J_{NN'} \vec{I}_N . \vec{I}_{N'}, \tag{5}$$

on obtient la constante de couplage $J_{NN'}$ [2].

Nous écrirons la fonction d'onde perturbée sous la forme

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \frac{16\pi e}{3c}\sum_N \sum_j \gamma_N f_{jN} \vec{S}_j . \vec{I}_N |\psi_0\rangle, \tag{6}$$

où $|\psi_0\rangle$ est la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule supposée fonction propre de l'opérateur H_0. f_{jN} est une fonction des coordonnées d'espace de l'électron j choisie de manière à minimiser l'énergie de couplage. Pour cela, elle doit satisfaire à l'équation différentielle

$$(7)\qquad \sum_j [\Delta_j, f_{jN}]\vec{S}_j\psi_0 = \sum_j \delta(\vec{r}_{jN})\vec{S}_j\psi_0.$$

Cette équation se simplifie dans le cas particulier où ψ_0 est le produit d'une fonction de spin antisymétrique par une fonction d'espace symétrique φ_0, cette dernière fonction étant elle-même le produit d'orbitales moléculaires monoélectroniques $\varphi_0(i)$. On peut alors effectuer successivement une intégration sur les coordonnées de spin et une intégration sur les coordonnées d'espace d'un des deux électrons pour obtenir

$$[\Delta_j, f_{jN}]\varphi_0(j) = \{\delta(\vec{r}_{jN}) - \lambda\}\varphi_0(j),$$

avec

$$\lambda = \langle \varphi_0(i) | \delta(\vec{r}_{iN}) | \varphi_0(i) \rangle.$$

Malgré ces simplifications, cette équation est difficile à résoudre. Divers auteurs ([3]) ont cependant résolu une équation similaire dans le cas de problèmes atomiques. C'est ainsi qu'ils obtiennent pour une orbitale 1*s* :

$$f_{jN}^{1s} = -\frac{1}{r_{jN}} + \frac{2}{a_0}\operatorname{Log}\frac{r_{jN}}{a_0} + \frac{2r_{jN}}{a_0}.$$

Ce résultat suggère de prendre comme fonction de variation

$$(8)\qquad f_{jN} = \alpha_N \frac{1}{r_{jN}} + \beta_N \operatorname{Log} r_{jN} + \varepsilon_N r_{jN},$$

où α_N, β_N et ε_N sont trois paramètres variationnels.

Expression de la constante de couplage. — Le calcul de l'énergie perturbée (4) à l'aide de la fonction d'onde (6) et de l'opérateur hamiltonien (1) conduit à l'expression générale de la constante de couplage entre deux noyaux N et N' :

$$(9)\qquad J_{NN'} = -\frac{32e^2h}{27mc^2}\gamma_N\gamma_{N'}\sum_i\sum_j \times \{\langle\psi_0|f_{jN}[\Delta_i, f_{iN'}]\vec{S}_j.\vec{S}_i|\psi_0\rangle + \langle\psi_0|f_{jN'}[\Delta_i, f_{iN}]\vec{S}_j.\vec{S}_i|\psi_0\rangle - 2\langle\psi_0|f_{jN}\delta(\vec{r}_{iN'})\vec{S}_j.\vec{S}_i|\psi_0\rangle - 2\langle\psi_0|f_{jN'}\delta(\vec{r}_{iN})\vec{S}_j.\vec{S}_i|\psi_0\rangle\}.$$

Si f_{jN} était solution rigoureuse de l'équation (7), $J_{NN'}$ prendrait la forme simple

$$J_{NN'} = \frac{32e^2h}{27mc^2}\sum_i\sum_j\langle\psi_0|\{f_{jN}\delta(\vec{r}_{iN'}) + f_{jN'}\delta(\vec{r}_{iN})\}\vec{S}_i.\vec{S}_j|\psi_0\rangle.$$

Dans le cas contraire où la fonction de variation est approchée, on obtient

$$J_{NN'} = \frac{32 e^2 h}{9 m c^2} \gamma_N \gamma_{N'} \{ \alpha_N B_1^N + \beta_N B_2^N + \varepsilon_N B_3^N \},$$

où B_1^N, B_2^N et B_3^N sont des intégrales du type

$$B_u^N = \langle \varphi_0 | U_{1N} \{ \delta(\vec{r}_{1N'}) - \delta(\vec{r}_{2N'}) \} | \varphi_0 \rangle,$$

où U_{1N} est identique à $1/r_{1N}$, $\text{Log}\, r_{1N}$ et r_{1N} lorsque l'indice u vaut respectivement 1, 2 et 3. Les conditions de minimum conduisent à un système linéaire dont la résolution permet de déterminer les paramètres variationnels α_N, β_N et ε_N.

RÉSULTATS. — Nous avons appliqué les relations précédentes au calcul de la constante de couplage de la molécule d'hydrogène deutérié. Nous avons utilisé diverses fonctions d'onde non perturbées ψ_0. Les résultats sont mentionnés ci-dessous où nous avons également donné la distance interatomique R (en unité atomique) et la charge nucléaire effective α.

TABLEAU.

Constantes de couplage de H-D.

Fonction d'onde ψ_0.	R (u. a.).	α.	Constante de couplage (Hz).
Wang (4)	1,406	1,166	35,44
L. C. A. O.	1,398	1,2	19,88
Weinbaum (5)	1,398	1,193	31,67

Les valeurs obtenues à l'aide des fonctions de Wang et de Weinbaum sont de l'ordre de grandeur de la valeur expérimentale (42,9 ± 0,1 Hz) (6). Par contre, on obtient une valeur nettement plus faible avec une fonction d'onde L. C. A. O.

(*) Séance du 4 novembre 1968.

(1) E. ISHIGURO, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 203.

(2) La méthode variationnelle utilisée est analogue à celle employée par Tillieu pour le calcul des susceptibilités magnétiques (TILLIEU, *Thèse*, Paris, 1957).

(3) *Voir* par exemple : C. SCHWARTZ, *Ann. Phys.* (U. S. A.), 6, 1959, p. 156 et J. MUSHER, *Proc. Colloq. Ampère*, 14, 1966, p. 1036.

(4) S. WANG, *Phys. Rev.*, 31, 1928, p. 579.

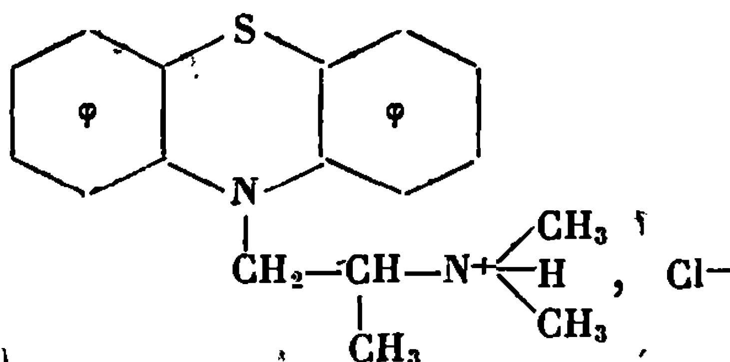
(5) S. WEINBAUM, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 593.

(6) H. BENOIT et P. PIEJUS, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 101.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux,*
Institut de Magnétochimie, « Brivazac », 33-Pessac, Gironde.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du chlorhydrate de (diméthyl-amino-2 propyl)-10 phénothiazine.* Note (*) de Mlle **Carmen Escobar**, MM. **Pierre Marsau** et **José Clastre**, présentée par M. Jean Wyart.

Ce composé est un des nombreux dérivés de la phénothiazine utilisé en pharmacologie. Sa formule développée est



il est également connu sous le nom de *phénergan* ou *prométhazine*.

Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$a = 15{,}56 \pm 0{,}06$ Å ($a \sin\beta = 13{,}12 \pm 0{,}02$),

$b = 8{,}35 \pm 0{,}01$ Å,

$c = 15{,}56 \pm 0{,}06$ Å ($c \sin\beta = 13{,}12 \pm 0{,}02$),

$\beta = 122°30' \pm 15'$, $V = 1704$ Å^3.

Groupe spatial : $P\,2_1/c$ avec 4 molécules par maille.

Les paramètres de la maille ont été déterminés à l'aide d'une chambre de précession. Le diffractogramme de poudre n'a pas permis de mettre en évidence un écart entre les paramètres *a* et *c*.

Structure cristalline. — La structure de départ a été résolue par la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle. Nous avons pu déterminer le signe de 346 facteurs de structure sur 1568. Deux « séquences » étaient également probables : un calcul de densité électronique nous a permis de faire le choix de la bonne séquence de signes et de situer la molécule dans l'espace. Seuls les deux méthyles terminaux n'apparaissaient pas nettement sur les cartes de densité. D'après les renseignements donnés par les structures de la même famille, en particulier le *diparcol*, HCl (1) et le *phénergan*, HBr (2), l'azote est lié tétraédriquement au chlore Cl^- et aux carbones adjacents.

Les positions du chlore et du carbone (16) étant connues, celles des deux méthyles ont alors été fixées.

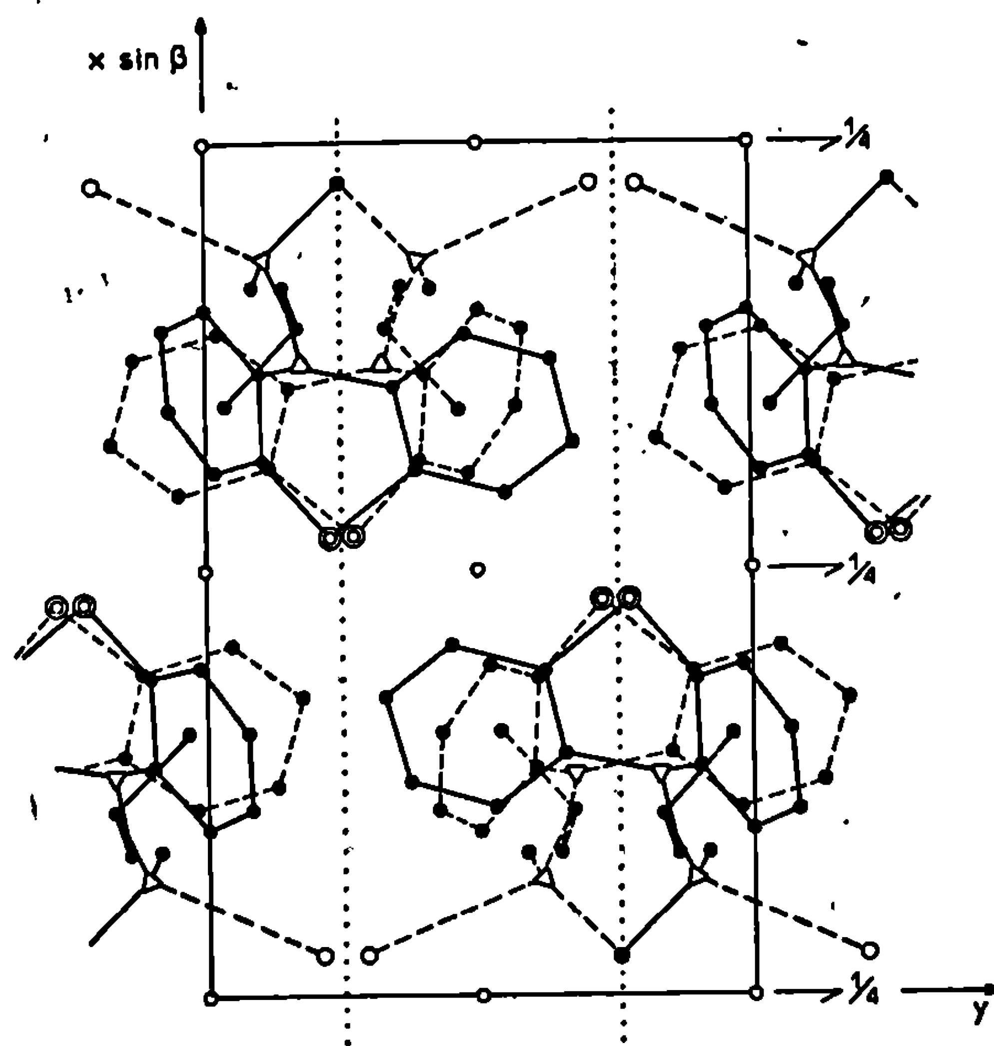


Fig. 1. — Projection de la structure suivant Oz.

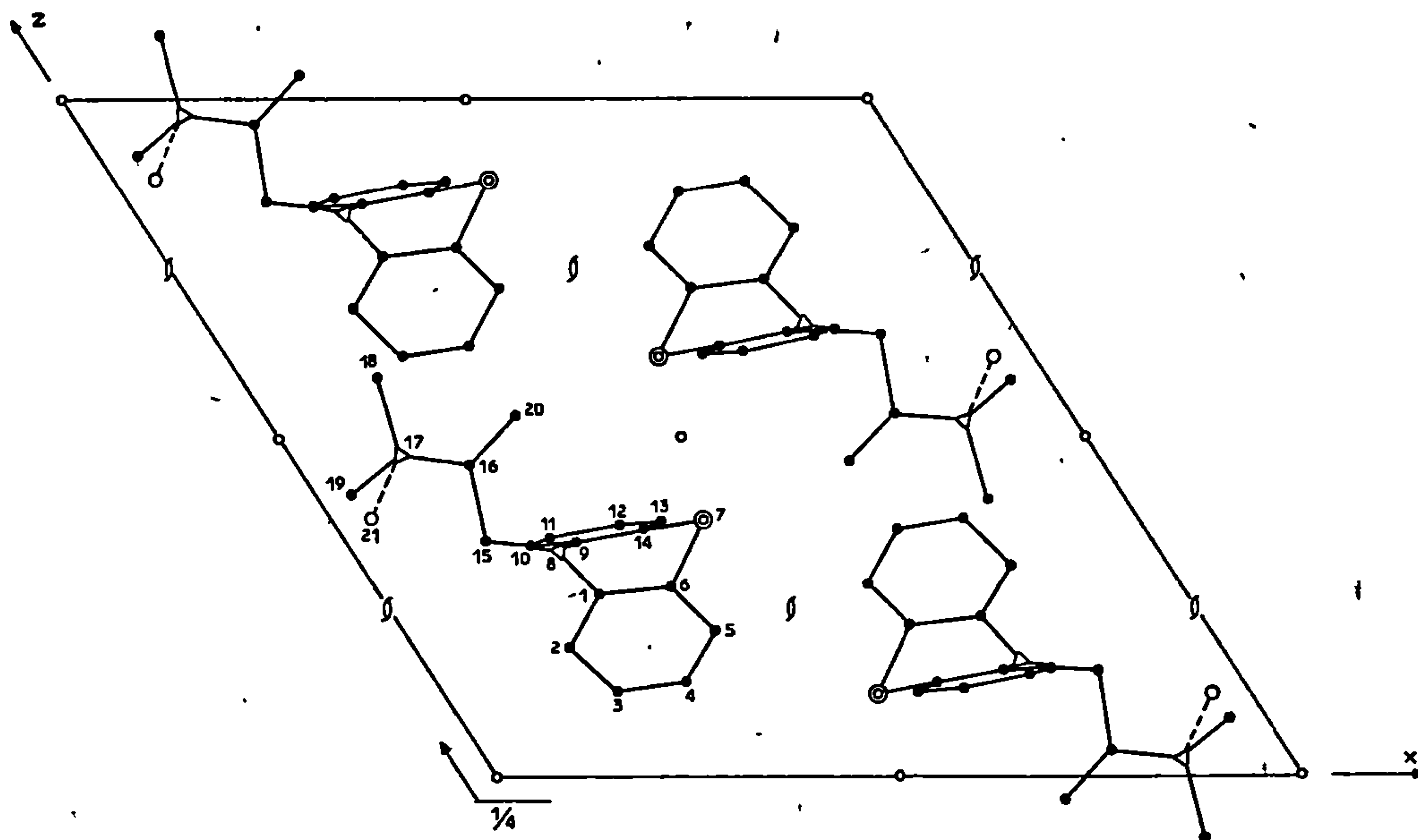


Fig. 2. — Projection de la structure suivant O*y*.

Nous avons ensuite entrepris l'affinement tridimensionnel par la méthode des moindres carrés. Chaque atome étant affecté d'une agitation thermique isotrope le coefficient de reliabilité R est descendu de la valeur R = 0,40 (départ) à 0,14 (*fig.* 1 et 2 et tableau).

Nous poursuivons actuellement l'affinement avec agitation thermique anisotrope. Le facteur de reliabilité est passé à la valeur R = 0,115.

TABLEAU.

Positions atomiques avec agitation thermique isotrope.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B(Å²).
C (1)	0,273	0,904	0,267	2,69
C (2)	0,198	—0,001	0,189	4,03
C (3)	0,217	0,084	0,123	4,60
C (4)	0,312	0,073	0,138	5,98
C (5)	0,389	0,981	0,215	4,66
C (6)	0,369	0,896	0,281	3,38
S (7)	0,463	0,774	0,380	4,45
N (8)	0,258	0,815	0,336	2,74
C (9)	0,284	0,650	0,347	2,43
C (10)	0,222	0,527	0,341	2,94
C (11)	0,255	0,368	0,351	4,48
C (12)	0,352	0,332	0,369	4,40
C (13)	0,414	0,454	0,375	4,28
C (14)	0,382	0,613	0,367	2,88
C (15)	0,172	0,861	0,347	3,09
C (16)	0,215	0,839	0,463	4,98
N+ (7)	0,133	0,895	0,477	5,36
C (18)	0,166	0,911	0,589	4,52
C (19)	0,047	0,757	0,420	5,52
C (20)	0,308	0,962	0,532	4,98
Cl− (21)	0,475	0,208	0,381	3,91

Toutefois certaines imperfections subsistent dans la configuration moléculaire. Nous entreprenons une nouvelle série de mesures sur de nouveaux cristaux. Nous pensons pouvoir ainsi déterminer si certaines « anomalies », notamment dans les longueurs de liaisons C-CH_3 sont, ou non, significatives.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(¹) MARSAU, HOUSTY et MARTINEZ, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1311.

(²) BUSETTA et MARSAU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 692.

(*Laboratoire de Cristallographie associé au C. N. R. S. n° 6, Faculté des Sciences de Bordeaux,* 351, *cours de la Libération,* 33-*Talence, Gironde.*)

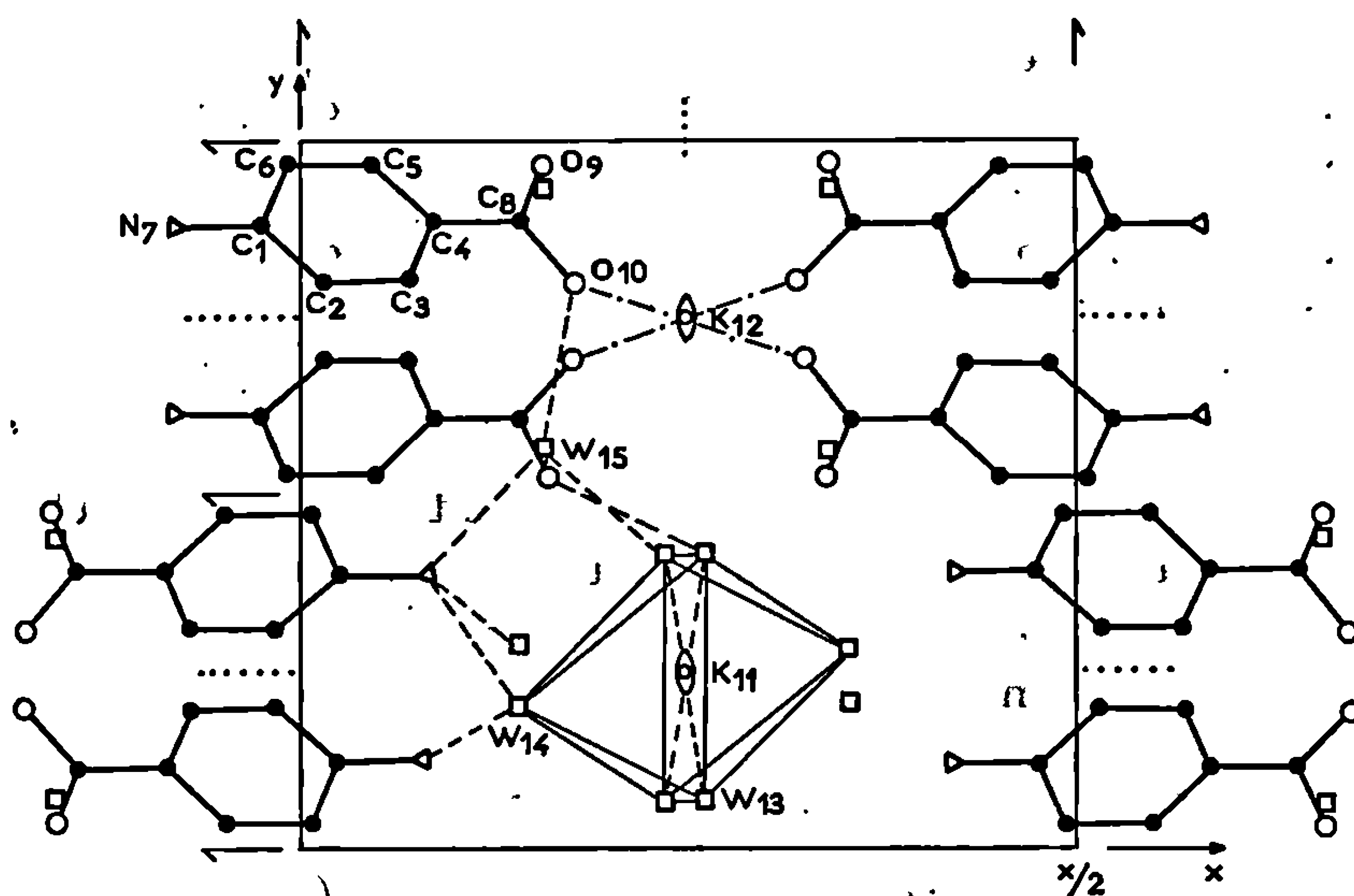
CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du sel de potassium de l'acide para-amino-benzoïque* (P. A. B. K). Note (*) de Mlle **Gloria Salas Ciminago**, présentée par M. Jean Wyart.

Le para-amino-benzoate de potassium (P. A. B. K) de formule chimique $C_7NO_2H_6K.3H_2O$ cristallise dans le système orthorhombique.

Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 24,77 \pm 0,05\ \text{Å}, \qquad b = 11,10 \pm 0,03\ \text{Å}, \qquad c = 8,05 \pm 0,03\ \text{Å}.$$

Nombre de molécules par maille : 8. Groupe de symétrie P *ccn*. Densité calculée : 1,386.



Toutes les mesures d'intensité diffractées ont été effectuées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

La structure a été résolue par détermination directe des signes des facteurs de structure normalisés au moyen de la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle.

Nous avons affecté les signes + et les symboles *a* et *b* aux réflexions suivantes donnant un maximum d'interactions :

h, k, l.	|E|.	Classe.	Signe.
17 6 1	2,88	*u g u*	+
13 1 4	2,65	*u u g*	+
6 7 6	2,99	*g u g*	+
6 4 6	2,98	*g g g*	*a*
15 3 4	2,53	*u u g*	*b*

A partir de celles-ci et par application de la relation de Sayre :

$$sE'_h \sim s \sum_k E_k E_{h-k},$$

nous avons déterminé les signes de 240 réflexions, sur 1250 mesurées, dont les facteurs normalisés ont une valeur $> 1,2$.

Les sections des densités électroniques, perpendiculaires à l'axe Oz, effectuées avec les 240 réflexions de signes connus nous ont fourni l'hypothèse de structure.

L'affinement a été conduit sur ordinateur « I. B. M.-1620 »; le facteur de reliabilité est égal à R = 0,136, les coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope affinés par méthode de moindres carrés sur ordinateur « I. B. M.-1620 » sont les suivants :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B (Å²).
C_1	—0,0241	0,8837	0,1280	2,046
C_2	0,0142	0,8041	0,0566	2,434
C_3	0,0703	0,8065	0,1147	2,635
C_4	0,0860	0,8878	0,2371	2,144
C_5	0,0473	0,9667	0,3078	2,146
C_6	0,0075	0,9666	0,2527	2,182
N_7	—0,0803	0,8815	0,0753	2,767
C_8	0,1438	0,8870	0,3027	2,546
O_9	0,1592	0,9702	0,3997	4,001
O_{10}	0,1777	0,8027	0,2574	3,407
K_{11}	0,2500	0,2500	0,1355	3,164
K_{12}	0,2500	0,7500	0,0154	4,097
W_{13}	0,2632	0,0684	0,4090	5,591
W_{14}	0,1430	0,2019	0,2464	5,336
W_{15}	0,1564	0,5607	0,2399	4,356

Sur la figure, on observe la projection de la structure parallèlement à l'axe Oz.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(Laboratoires de Cristallographie des Facultés des Sciences et de Pharmacie de Bordeaux, associés au C. N. R. S. n° 6, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution de la transition magnétique du premier ordre dans la solution solide* $Mn_3Cu_{1-x}Zn_xN$. Note (*) de MM. **Roland Madar**, **Michel Barberon**, **Gérard Lorthioir**, Mme **Éliane Fruchart** et M. **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons entrepris au cours de ces dernières années, à la suite de la mise en évidence d'une transition du premier ordre antiferro-ferromagnétique dans le composé Mn_3GaC [(1) à (4)], une étude systématique des composés métalliques du manganèse du type perowskite MMn_3X : M représente un métal (de transition ou non), X un atome métalloïdique

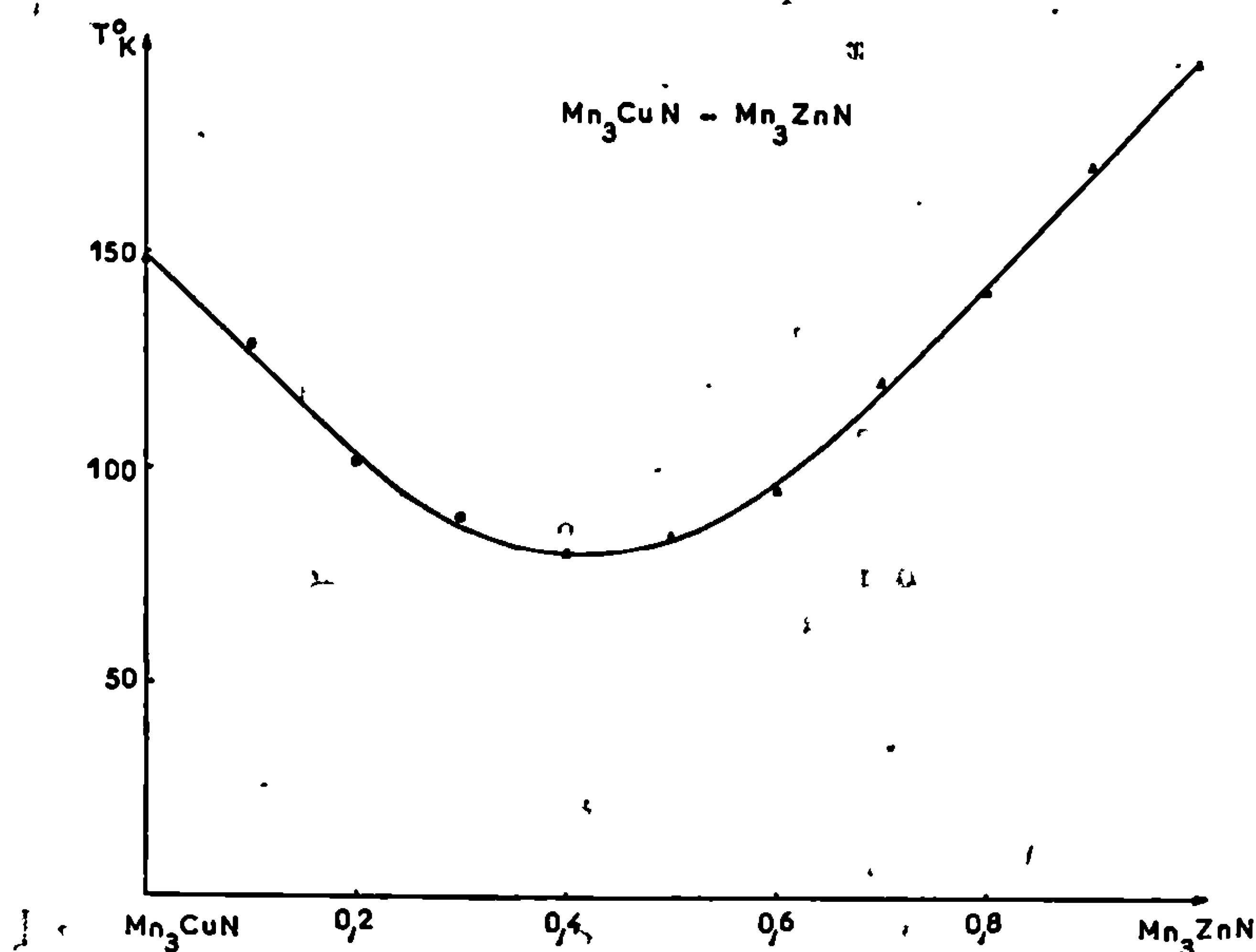


Fig. 1. — Variation de la température de transition en fonction de x dans la solution solide $Mn_3Cu_{1-x}Zn_xN$.

N ou C. Une série de composés nouveaux, les nitrures de manganèse du type perowskite, a été préparée et étudiée, en particulier Mn_3GaN [(5), (6)], Mn_3ZnN (7), Mn_3CuN, Mn_3NiN (8). Ces composés présentent tous des transitions magnétiques du premier ordre. Leur étude nous a conduits à la préparation de la solution solide Mn_3CuN-Mn_3ZnN. La phase Mn_3CuN présente une transition « ferromagnétique » -paramagnétique à — 124°C (8). La phase Mn_3ZnN une transition antiferro-paramagnétique à — 83°C (7), transformations décelables également par l'analyse thermique différentielle, par dilatométrie, mesure de résistivité.

Les nitrures mixtes $Mn_3Cu_{1-x}Zn_xN$ ont été préparés par diffusion dans l'état solide de mélanges intimes, soit de cuivre, de zinc et de nitrure de

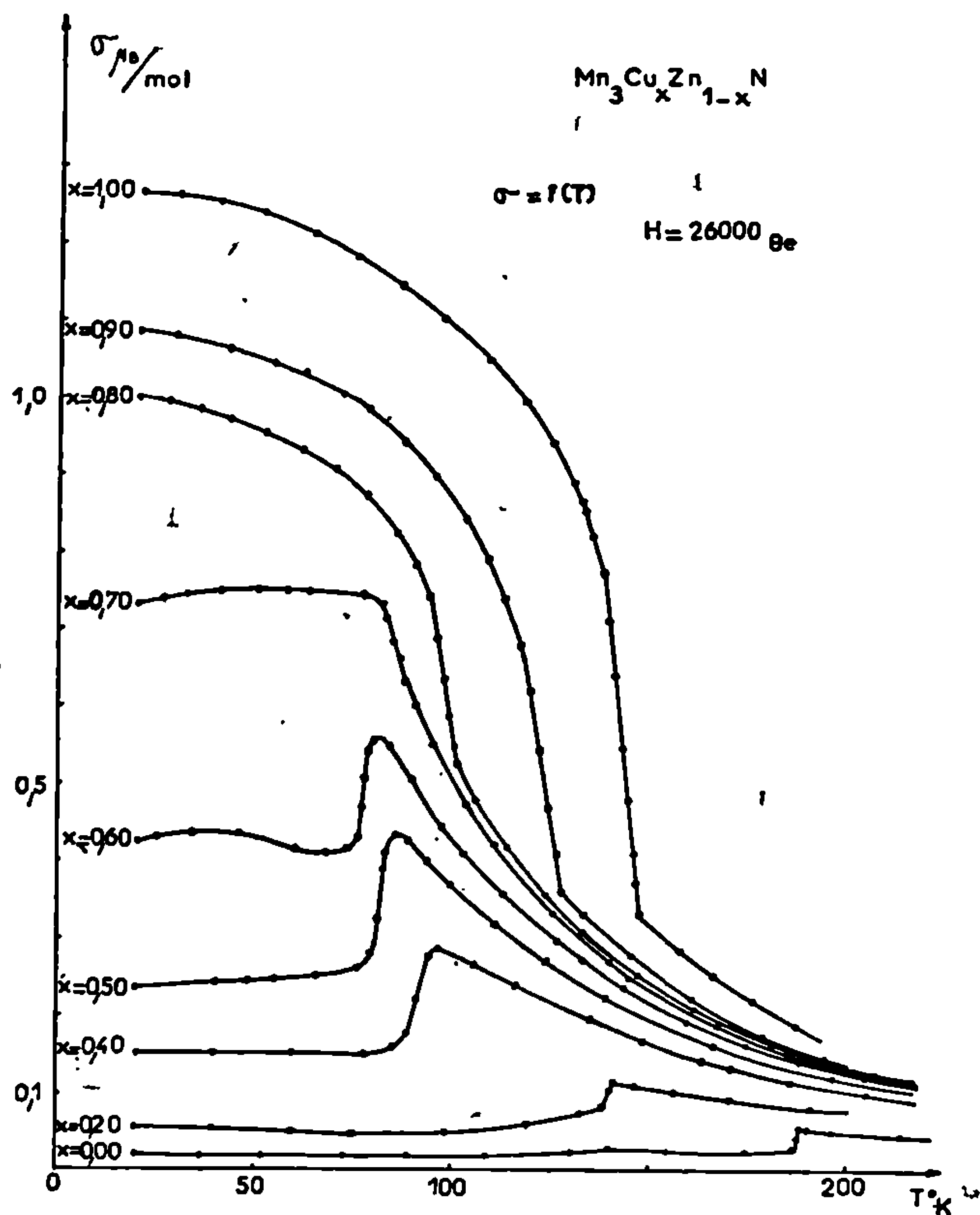


Fig. 2. — Variation du moment magnétique en fonction de la température pour différentes valeurs de x.

manganèse, soit de Mn_3CuN et Mn_3ZnN préparés au préalable. La solution solide entre Mn_3CuN et Mn_3ZnN est continue; les phases $Mn_3Cu_{1-x}Zn_x$ sont du type perowskite. Le remplacement de l'atome de cuivre par un atome de zinc diminue faiblement le paramètre de la maille cubique; à 293°K il passe de 3,908 Å pour $x = 0$ à 3,900 Å pour $x = 1$ (tableau).

TABLEAU.

Paramètre et températures de transition des phases mixtes $Mn_3Cu_{1-x}Zn_xN$.

x.	a (Å).	θ_t (°K).	x.	a (Å).	θ_t (°K).
0,1.....	3,906	128	0,6.....	3,901	95
0,2.....	3,905	101	0,7.....	3,900	120
0,3.....	3,904	88	0,8.....	3,900	141
0,4.....	3,903	80	0,9.....	3,900	170
0,5.....	3,902	84			

L'analyse thermomagnétique permet de suivre l'évolution du comportement magnétique au cours de la substitution du cuivre par le zinc dans les phrases mixtes $Mn_3Cu_{1-x}Zn_xN$. Dans l'intervalle où x est compris entre 1 et 0,4 la transition se traduit par une remontée d'aimantation

et c'est l'inverse qui se produit, c'est-à-dire une chute d'aimantation dans l'intervalle des valeurs de x situées entre 0 et 0,3. Le point de transition est minimal dans la solution solide $Mn_3Cu_{0,6}Zn_{0,4}N$ (*fig.* 1).

La mesure du moment magnétique apporte des renseignements complémentaires à l'analyse thermomagnétique. Nous avons mesuré dans un champ extérieur de 26 kOe la variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour différentes valeurs de x. Le réseau de courbes obtenu (*fig.* 2) entraîne plusieurs remarques :

— les différents termes de la solution solide montrent une évolution continue depuis la transition antiferro-para de Mn_3ZnN jusqu'à la transition « ferro »-para de Mn_3CuN;

— l'intensité d'aimantation décroît d'une manière continue depuis 1,3 μ_B/mol pour Mn_3CuN jusqu'à une valeur inférieure à 0,05 μ_B/mol pour Mn_3ZnN.

Cette transformation du premier ordre s'accompagne d'un effet endothermique dont l'importance double sensiblement de Mn_3CuN à Mn_3ZnN.

Cette étude laisse prévoir une analogie étroite des structures magnétiques des perowskites Mn_3CuN et Mn_3ZnN. Effectivement, la diffraction neutronique à basse température conduit à attribuer à ces deux composés une maille magnétique quadratique 2 a, 2 a, a [9]. Les résultats acquis [10] et les travaux en cours font apparaître une grande diversité dans les structures magnétiques ordonnées des composés métalliques du manganèse de type perowskite.

(*) Séance du 14 octobre 1968.

[1] Bouchaud et Fruchart, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 458.
[2] Bouchaud, Fruchart, Pauthenet, Guillot, Bartholin et Chaisse, *J. Appl. Phys.*, 37, n° 3, 1966, p. 971.
[3] Guillot et Pauthenet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 527.
[4] Bouchaud, *Thèse*, Paris, 1967.
[5] Mme Samson, Bouchaud et Fruchart, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 392.
[6] Bouchaud, Mme Fruchart, Lorthioir et Fruchart, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 640.
[7] Madar, Gilles, Rouault, Bouchaud, Mme Fruchart, Lorthioir et Fruchart, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 308.
[8] Fruchart, Bouchaud, Mme Fruchart, Lorthioir, Madar et Rouault, *Mat. Res.*, Bull. 2, 1967, p. 1009-1020.
[9] Étude en cours, C. E. N. G. (Grenoble).
[10] Bertaut, D. Fruchart, Bouchaud et R. Fruchart, *Solid State Communications*, 6, 1968, p. 251-256.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectrographie d'absorption infrarouge des sulfates doubles* $Na_2M^{II}(SO_4)_2$, *de leurs hydrates et deutérohydrates* (M^{II} = Fe, Co, Ni, Zn). Note (*) de M. **Louis Cot**, Mlle **Michèle Tiesi** et M. **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres des sulfates doubles $Na_2M^{II}(SO_4)_2$, de leurs hydrates et deutérohydrates (M^{II} = Fe, Co, Ni ou Zn) ont été obtenus. Une discussion des résultats dans le domaine 4 000-400 cm^{-1} montre l'influence de la sphère de coordination des molécules d'eau sur la symétrie des groupements SO_4^{2-} dans les sels hydratés et permet de classer les forces de liaisons cation M^{II}-oxygène.

Après l'étude thermique des sulfates doubles tétrahydratés et de leurs produits de décomposition [(1) à (4)], nous allons examiner successivement les bandes d'absorption infrarouge correspondant aux deux groupes de vibration : celles des groupements SO_4^{2-} et celles des molécules d'eau. Pour distinguer les vibrations dues à ces deux ensembles, nous avons déshydraté les sels doubles et préparé les tétradeutérohydrates correspondants.

A. Vibration dues aux groupements SO_4^{2-}. — L'attribution des vibrations, leur nombre et leur activité en infrarouge en fonction de la symétrie du groupement sont discutés d'après les données de Nakamoto (5), Alder (6) et Herzberg (7).

Les résultats expérimentaux nous amènent aux considérations suivantes :

1° La deutération provoque très peu d'effet sur les vibrations dues à SO_4^{2-}.

2° Les vibrations ν_1 et ν_2 (théoriquement interdites en infrarouge) sont toujours présentes mais d'intensité relativement faible.

3° Le nombre de bandes correspondant aux vibrations ν_3 et ν_4 est d'autant plus grand que le sel est moins hydraté : les spectres des sels anhydres présentent beaucoup plus de bandes que les spectres des sels tétrahydratés dans les régions d'absorption caractéristiques de SO_4^{2-}. Ainsi l'intervalle sur lequel s'étale ν_3 passe de 70 cm^{-1} pour les sels tétrahydratés à 170 cm^{-1} pour les sels anhydres. Les maximums correspondant à ν_3 et ν_4 subissent un déplacement vers les plus grands nombres d'onde quand on passe des sels doubles tétrahydratés aux sels anhydres. Le tableau suivant donne une illustration sur l'exemple de $Na_2Ni(SO_4)_2.xH_2O$:

x.	ν_3.			ν_4.		
4	1160 (F)	1110–1080 (F)		660 (tf) 645 (tf)	638 (F)	622 (tf) 610 (F)
2	1210 (m) 1180 (m)	1160 (F)	1100 (F) 1060 (F)	640 (m)	620 (f)	605 (F)
0	1235 (F) 1205 (F)	1180 (tf) 1170 (m)	1090 (F) 1055 (m)	660 (F)	635 (F)	615 (F)

Cet ensemble de faits paraît lié à l'existence d'une sphère de coordination autour du cation métallique M^{II} essentiellement constituée de molécules d'eau dans le cas des hydrates ($4H_2O$) et uniquement assurée, dans le cas des sels anhydres, par les oxygènes des anions sulfates. Ces derniers subissent alors des effets de déformation, donc un abaissement de symétrie du groupement SO_4^{2-}, responsables des levées de dégénérescences, de l'élargissement des bandes ν_3 et ν_4, et du déplacement de ces dernières vers les plus grands nombres d'onde constaté dans le spectre.

4° La vibration ν_4 est très nettement dédoublée pour $Na_2Ni(SO_4)_2.4H_2O$; pour $Na_2Co(SO_4)_2.4H_2O$ et $Na_2Fe(SO_4)_2.4H_2O$, la levée de dégénérescence est moins nette. Dans le cas de $Na_2Zn(SO_4)_2.4H_2O$, ν_4 semble unique. Dans les sels doubles tétrahydratés le groupe ponctuel moléculaire de l'anion SO_4^{2-} serait donc C_{3v}.

5° Pour les sels doubles anhydres, la présence de deux bandes attribuables à la vibration ν_1 semble indiquer l'existence de deux familles différentes de tétraèdres SO_4^{2-}. C'est ainsi, qu'en prenant toujours comme exemple $Na_2Ni(SO_4)_2.xH_2O$, nous avons ν_1 à 990 cm^{-1} pour $x = 4$, 985 cm^{-1} pour $x = 2$, puis 990 et 980 cm^{-1} pour $x = 0$. Les régions du spectre attribuables à ν_3 et ν_4 confirment cette hypothèse : chacune d'elles comporte deux groupes de vibrations légèrement décalées. Ce phénomène est particulièrement net dans la région correspondant à la vibration ν_3 de $Na_2Ni(SO_4)_2$ (*voir* tableau précédent).

Le détriplement des vibrations ν_3 et ν_4 suggère que la symétrie est abaissée et probablement réduite à C_{2v}.

B. Vibrations dues aux molécules d'eau. — Elles donnent des bandes qui disparaissent par déshydratation et se déplacent par deutération (rapport des fréquences entre 1,3 et 1,4). Pour les sels doubles tétrahydratés, nous observons les vibrations de valence dans la région 3 400-3 200 cm^{-1}, celles de déformation dans la région 1600 cm^{-1} et celle de rotation gênée (vibration de « rocking ») dans la région de 880 à 720 cm^{-1}. Leur position confirme l'existence de liaisons hydrogène importantes dans cet édifice. Par deutération, les deux premières se déplacent respectivement vers 2 500-2 300 cm^{-1} et 1260-1230 cm^{-1}; celles correspondant au « rocking » interfèrent alors avec la vibration ν_4 de SO_4^{2-} et sont, de ce fait, difficiles à localiser.

Pour ces différents sels doubles un fait est à retenir : alors que pour les vibrations de valence ou de déformation nous avons de faibles variations en position avec la nature du cation M^{II}, les vibrations de rotation gênée de l'eau se déplacent vers les plus faibles nombres d'onde quand, par substitution de M^{II}, nous passons de Ni^{2+} à Fe^{2+}. Nous pouvons rapprocher l'allure de cette variation dans les fréquences de vibrations, de celle concernant la variation des températures de début de déshydratation des sels tétrahydratés correspondants (respectivement de 125, 104, 100°C pour M^{II} = Ni, Co, Fe).

Ces deux types de valeurs (température de début de déshydratation et valeur de la fréquence de vibration) donnent un ordre de grandeur de la force des liaisons qui maintiennent les molécules d'eau dans le réseau cristallin, à savoir : liaisons hydrogène et liaisons cation M^{II}-oxygène.

D'un cation à un autre, nous avons vu que les liaisons hydrogène paraissent avoir la même valeur (faible variation dans les vibrations de valence ou de déformation); les constatations faites sur la variation de fréquence de la vibration « rocking » de l'eau et sur les températures de début de déshydratation permettent donc de classer les forces de liaison cation M^{II}-oxygène des molécules d'eau, dans l'ordre $Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+}$.

Fréquence des vibrations dues aux molécules d'eau (cm^{-1}).

	Valence.	Déformation.	Rotation gênée.		
$Na_2Fe(SO_4)_2.4H_2O$......	3 440 (F) 3 180 (m)	1680 (m) 1620 (tf)	880 (f) 860 (f)	830 (m) 810 (m)	710 (f) 680 (f)
$Na_2Co(SO_4)_2.4H_2O$......	3 460 (F) 3 120 (m)	1675 (m) 1560 (f)	900 (f) 880 (f)	840 (m)	730 (f) 680 (f)
$Na_2Ni(SO_4)_2.4H_2O$.......	3 420 (F) 3 140 (m)	1660 (m)	915 (f) 900 (f)	855 (m)	730 (f) 680 (f)
$Na_2Zn(SO_4)_2.4H_2O$......	3 420 (m) 3 150 (m)	1680 (f) 1620 (m)	900 (f)	850 (m)	730 (f) 680 (f)

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) L. Cot, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 921.
(2) L. Cot et P. Conquet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1294.
(3) L. Cot, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1955.
(4) L. Cot et M. Tiesi, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1159.
(5) Nakamoto, Fujita, Tanaka et Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4904.
(6) Alder, *Thèse*, University Microfilms, Inc., 1962.
(7) Herzberg, *Molecular Spectra and molecular structure*, II, D. Van Norstrand Co., Inc., New York, 1960.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques données physiques sur des composés dinucléaires du molybdène V avec le coordinat* $(NCS)^-$. Note (*) de MM. **Jean-Marie Grall, René Kergoat** et **Jacques-E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont déterminé les paramètres et le groupe spatial des cristaux du tétraoxohexaisothiocyanatodimolybdate V de pyridinium (a = 26,1 Å; b = 15,05 Å; c = 9,75 Å; P*nma*). Les mesures dans l'infrarouge semblent être en accord avec l'existence d'un groupement sulfate bidentate dans le trioxosulfatohexaisothiocyanatodimolybdate V de pyridinium. Les mesures magnétiques confirment la dimérisation des anions.

La connaissance de la structure moléculaire de substances dinucléaires est particulièrement intéressante du fait du développement récent de la chimie de ces composés et des propriétés physiques spéciales dues à la courte distance entre les deux centres nucléaires. Les composés di- ou polynucléaires à coordinats variés sont relativement peu connus. Nous apportons ici quelques résultats physiques utiles à la connaissance de la structure de tels composés dans le cas particulier du molybdène. Les produits suivants :

I : $(pyH)_4Mo_2O_4(NCS)_6$ (pyH : pyridinium),
II : $(pyH)_4Mo_2O_3SO_4(NCS)_6$,
III : $(QuiH)_4Mo_2O_4(NCS)_6$ (QuiH : quinolinium),

font l'objet de quelques études radiocristallographique, spectroscopique et magnétique.

Si ces composés sont connus depuis assez longtemps [1], leur structure reste controversée [[2], [3]]. Signalons que différents auteurs dont F. A. Cotton et coll. [[4], [5], [6]] et D. L. Stevenson et L. F. Dahl [7] ont démontré par diffraction X l'existence de substances dimères du molybdène V et VI où les ponts sont formés par un ou deux atomes d'oxygène ou deux atomes de soufre.

Les composés ont été préparés selon les méthodes décrites par R. G. James et W. Wardlaw [1]. Les résultats analytiques, sous forme de pourcentages, sont les suivants (entre parenthèses sont indiqués les pourcentages théoriques). Composé I : Mo 20,7 (20,8); N 15,1 (15,2); C 33,3 (33,8); H 2,7 (2,6). Composé II : Mo 19,0 (19,1); N 13,85 (13,9); C 30,94 (31,1); H 2,47 (2,40). Composé III : Mo 17,1 (17,1); C 44,24 (44,8); H 2,78 (2,85). Ces analyses, sauf celles relatives au molybdène, ont été effectuées par le service central de microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique.

Nous avons utilisé pour l'étude cristallographique une chambre de Weissenberg associée à un tube à anticathode de cuivre, avec filtre de nickel. Le tétraoxohexaisothiocyanatodimolybdate V de pyridinium (I) cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 26,1 \pm 0,2$ Å; $b = 15,05 \pm 0,01$ Å et $c = 9,75 \pm 0,01$ Å. La densité

calculée pour quatre motifs dimères par maille ($d = 1{,}60$ g/cm^3) est en bon accord avec celle mesurée par flottation dans un mélange $CCl_4/C_2H_2Br_4$ ($d = 1{,}61$ g/cm^3). Le groupe spatial a été déterminé par la méthode de Weissenberg en utilisant deux directions (*b* et *c*). Compte tenu des extinctions systématiques le groupe spatial est P*nma* (D_{2h}^{16}) [8]. Les éléments de symétrie existant dans la maille, en particulier les axes d'ordre 2 selon les trois directions, sont compatibles avec la présence de quatre motifs dimères.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur spectromètre « Perkin-Elmer » 225 en utilisant la méthode du pastillage dans le bromure de potassium. Malgré la complexité des spectres, due à la présence de cations organiques, nous avons obtenu quelques résultats. Le tableau I concerne la vibration Mo=O, nous y avons ajouté la valeur de la vibration du composé monomère $(pyH)_2[MoO(NCS)_5]$. Cette valeur semble être en faveur d'une liaison σ et π pour la liaison métal-oxygène libre.

TABLEAU I.

Vibration de la liaison métal-oxygène libre.

Composé	$(pyH)_2MoO(NCS)_5$.	I.	II.	III.
Mo=O (cm^{-1})	950	954	956	953

Nous n'avons pas pour l'instant encore interprété les spectres en ce qui concerne les vibrations métal-oxygène lié (position en pont). Par contre, les spectres infrarouges nous permettent d'éliminer la formule $(C_5H_5N)MoH_2O_2(NCS)_3$ de Won Choi, Jun Suk Oh et Kangwoo Lee [3] et de garder la formule avec les cations pyridinium en accord avec les résultats de P. C. H. Mitchell [9]. Dans le cas du composé II nous avons tenté d'attribuer les bandes dues au groupement sulfate. La notation du tableau II est celle donnée par G. Herzberg [10]. La bande d'absorption $\bar{\nu}_1$ est en partie masquée par celle due à la vibration de la liaison Mo=O.

TABLEAU II.

Vibrations du groupement sulfate.

Nombre d'onde (cm^{-1})	$\bar{\nu}_1$.	$\bar{\nu}_2$.	$\bar{\nu}_3$.	$\bar{\nu}_4$.
Ion $[Co_2SO_4NH_2(NH_3)_8]^{3+}$	995	462	1050–1105–1170	641–610–571
$(pyH)_4Mo_2O_3SO_4(NCS)_8$	(996)	{ 438 / 420 }	1056–1108–1152	596–588

Comme on pouvait s'y attendre, ces bandes sont absentes des composés I et III. La comparaison avec l'ion $[Co_2SO_4NH_2(NH_3)_8]^{3+}$ dont le spectre infrarouge a été interprété par K. Nakamoto, F. Fujita, S. Tanaka et M. Kobayashi [11] permet de penser à l'existence d'un groupement sulfate bidentate dans la position en pont. Dans ce cas, le groupe de symétrie local devient C_{2v}. Cette faible symétrie semble expliquer la division de la vibration $\bar{\nu}_3$ de l'ion sulfate par suite de la cessation de dégénérescence de la bande du type F_2 de l'ion libre.

Nous avons utilisé pour l'étude magnétique un électroaimant alimenté par batteries, associé à une balance au 1/100 de milligramme. La précision obtenue est de l'ordre de 1 % sur les moments mesurés pour les métaux de transition paramagnétiques. La valeur absolue des susceptibilités moléculaires χ_M (u. é. m.) données dans cette étude (tableau III) n'est qu'indicatrice, car elles sont proches de la limite de sensibilité de l'appareil.

TABLEAU III.

Composé.	$\chi_{mesurée} \times 10^6$.	$\chi_M \times 10^6$.	Correction $\times 10^6$.	$\chi_{M\,corrigée} \times 10^6$.
I	—0,447	—414	322	—88
II	—0,366	—367	357	—10
III	—0,383	—432	436	+ 4

Les mesures ont été effectuées à 297°K. Les corrections du diamagnétisme sont calculées à partir des tables données dans *Modern Coordination Chemistry* ([12]). Le molybdène se trouve ici au degré d'oxydation V de structure électronique d^1, on s'attend à trouver un paramagnétisme notable comme c'est le cas pour le composé $(pyH)_2[MoO(NCS)_5]$ [([13]), ([14])]. Le diamagnétisme observé peut être interprété en accord avec D. M. French et J. H. Garside ([15]) en faisant intervenir une interaction métal-métal due à la forme dimère des composés. L'hypothèse faite par ces auteurs a été confirmée pour le composé $BaMo_2O_4(C_2O_4)_2, 5H_2O$ par F. A. Cotton et S. M. Morehouse ([6]) qui trouvent une distance Mo—Mo comparable à celle existant dans l'ion $(Mo_6Cl_8)^{4+}$ (2,54 et 2,60 Å) où l'on a effectivement des liaisons simples métal-métal.

Les résultats obtenus dans ce travail apportent des arguments supplémentaires en faveur de la forme dimère des composés étudiés. Celle-ci ne pourra être précisée que par une étude complète par diffraction des rayons X.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) R. G. James et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2726.
(2) P. C. H. Mitchell, *Quarterly Review*, 1, 1966, p. 103.
(3) Q. Won Choi, Jun Suk Oh et Kangwoo Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, 1963, p. 170.
(4) F. A. Cotton, S. M. Morehouse et J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1603.
(5) A. B. Blake, F. A. Cotton et J. S. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3024.
(6) F. A. Cotton et S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1377.
(7) D. L. Stevenson et L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3721.
(8) *International Tables for X-Ray Cristallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1965.
(9) P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 1961, p. 382.
(10) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, New York, 1945.
(11) K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka et M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4904.
(12) J. Lewis et R. G. Wilkins, *Modern Coordination chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1964.
(13) P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, 7, 1930, p. 741.
(14) P. C. H. Mitchell et R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4570.
(15) C. M. French et J. H. Garside, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2006.

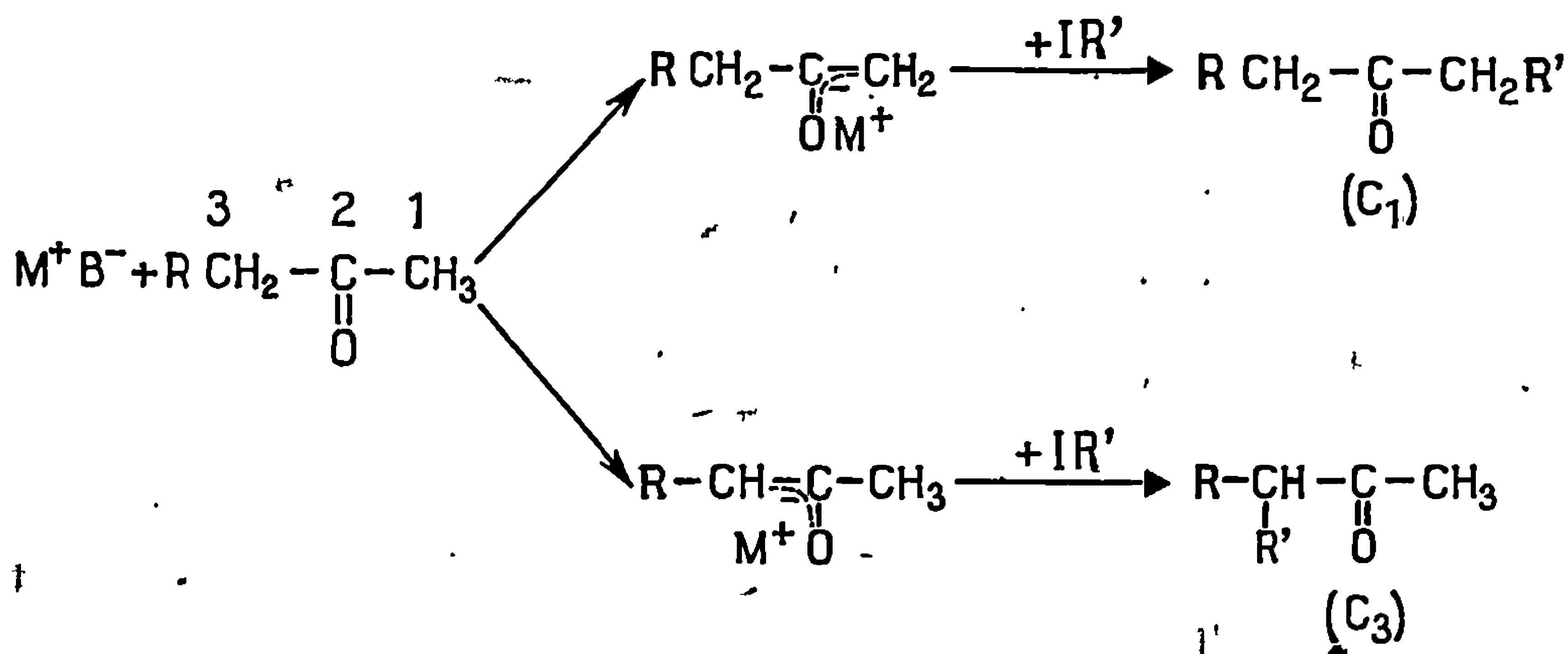
(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Brest, avenue Le Gorgeu, 29 *N-Brest, Finistère.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Paramètres d'orientation* [1] *de la réaction sélective d'alcoylation des cétones.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois**, **Maurice Chastrette** et Mlle **Annick Panaye**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Lors de la méthylation de cétones R—CH₂—CO—CH₃, sur CH₂ ou CH₃, le rapport d'orientation x varie largement en fonction de R (R = néo Pe, tBu; x : + 100 → — 80). La température modifie beaucoup l'orientation (— 20° → + 60°; x : + 24 → — 56) et l'influence des concentrations, d'amplitude plus limitée, provoque une double inversion de ce rapport (mol.l^{-1} : 2 → 0,125; x : — 16 → + 20 → — 16); ces deux effets sont étudiés dans différents milieux.

Dans les réactions des cétones dissymétriques, les facteurs d'orientation ont souvent été déterminés à partir des produits finaux, obtenus dans des conditions de contrôle thermodynamique. En réalité, le contrôle cinétique de la migration des protons joue un rôle important dans le mécanisme général de l'alcoylation, mais il n'a pas été assez étudié ou utilisé en synthèse organique.

Certes, le rôle des facteurs cinétiques est comparable à celui mis en évidence dans les cétolisations mixtes compétitives des cétones dissymétriques [2] conduites en phase homogène. Mais en fait, cette réaction d'alcoylation est à la fois plus simple, car tout retour inverse à partir des produits finaux est exclu, et plus complexe par suite du *caractère hétérogène* dû à la faible solubilité de la base et à la présence du sel formé. Dans cette Note nous étudierons la *directio-sélectivité de la monoalcoylation des méthylcétones aliphatiques saturées.*



Nous désignerons par C_1 et C_3 les cétones obtenues par alcoylation sur les carbones 1 et 3 de la cétone de départ, et nous adopterons la même définition du rapport d'orientation que pour la cétolisation [2] :

$$x = 100\frac{[C_3]-[C_1]}{[C_3]+[C_1]}.$$

L'alcoylation des méthylcétones aliphatiques est une synthèse classique, mais n'a suscité qu'assez peu d'observations relatives aux phénomènes d'orientation [(3), (4), (5)]. Le *tert*-amylate de sodium ne conduit qu'à C_3 (6); l'amidure de sodium ne permettrait pas l'alcoylation de ces composés (4) dans l'éther et le benzène; le triphénylméthyllithium (ou potassium) dans le diméthoxy-1.2 éthane donne C_1 et C_3 par méthylation de l'heptanone-2.

Ici, nous insisterons sur l'importance du milieu (solvant, température et concentration) en cherchant plus à dégager des effets directeurs qu'à résoudre les équations réactionnelles, en raison des perturbations dues à l'insolubilité des entités solides.

Influence de la structure de la cétone (tableau I). — Conditions expérimentales : Alcoylation par l'iodure de méthyle dans l'éther éthylique à reflux après équilibrage des énolates (base : NH_2Na).

Tableau I.

Cétone.	% C_3.	% C_1.	x.
$CH_3—CO—CH_2—CH_2—C(CH_3)_3$	100	0	+100
$CH_3—CO—CH_2—CH(CH_3)_2$	50	50	0
$CH_3—CO—CH_2—C(CH_3)_3$	10	90	— 80

Le pourcentage de cétone C_3 diminue lorsque le nombre de substituants du carbone 4 de la cétone de départ augmente.

On peut observer l'analogie entre ces résultats et ceux obtenus [(5), (7)] pour la deutération de cétones de ce type, réaction comparable à l'alcoylation dans sa première étape.

Tableau II.

θ (°C).	x. Éther.	THF.	DME.	Hexane.
—20	0	–	–	+24
0	+2	—18	—74	+20
+20	—4	—24	—54	+ 6
+40	—2	—20	—42	—34
+60	–	—20	—42	—56
+80	–	–	—52	–

Influence de la température dans divers solvants (tableau II). — La méthylisobutylcétone (rapport d'orientation $x = 0$) est un excellent modèle pour ce type d'étude.

Conditions expérimentales : Alcoylation par l'iodure de méthyle de la méthylisobutylcétone énolisée par NH_2Na, dans des conditions apparemment cinétiques (l'agent alcoylant est introduit dans le milieu réactionnel avant la base énolisante).

La concentration des réactifs en quantité stœchiométrique dans le solvant considéré est 0,5 mol.l^{-1}.

Le pouvoir d'orientation du solvant est diversement contrôlé par la température. La courbe $x = f(\theta)$ présente un *faible maximum dans le diméthoxy*-1.2 éthane et *décroît* dans *l'hexane* (*x change de signe*). Dans le *tétrahydrofuranne* et l'*éther* la température n'a *pas d'influence apparente.*

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DANS DIVERS SOLVANTS (tableau III). — Toutes les expériences ont été effectuées à 0°C avec des concentrations [C] identiques de cétone, de base et d'agent alcoylant, dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus.

TABLEAU III.

[C] (mol.l^{-1}).	x. Éther.	THF.	Hexane.
0,125	—20	-	—16
0,25	— 2	—34	+16
0,5	+ 2	—18	+20
2	—12	—38	—16

La *température* ne cause qu'*une seule inversion du signe de x*, une variation continue des *concentrations* en provoque *deux.*

L'exploitation rigoureuse de ces données quantitatives est prématurée; cependant ces résultats confirment l'importance des migrations prototropiques et autorisent dès maintenant la conduite de synthèses par alcoylation orientée.

(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) Dénommée aussi directio-sélectivité.

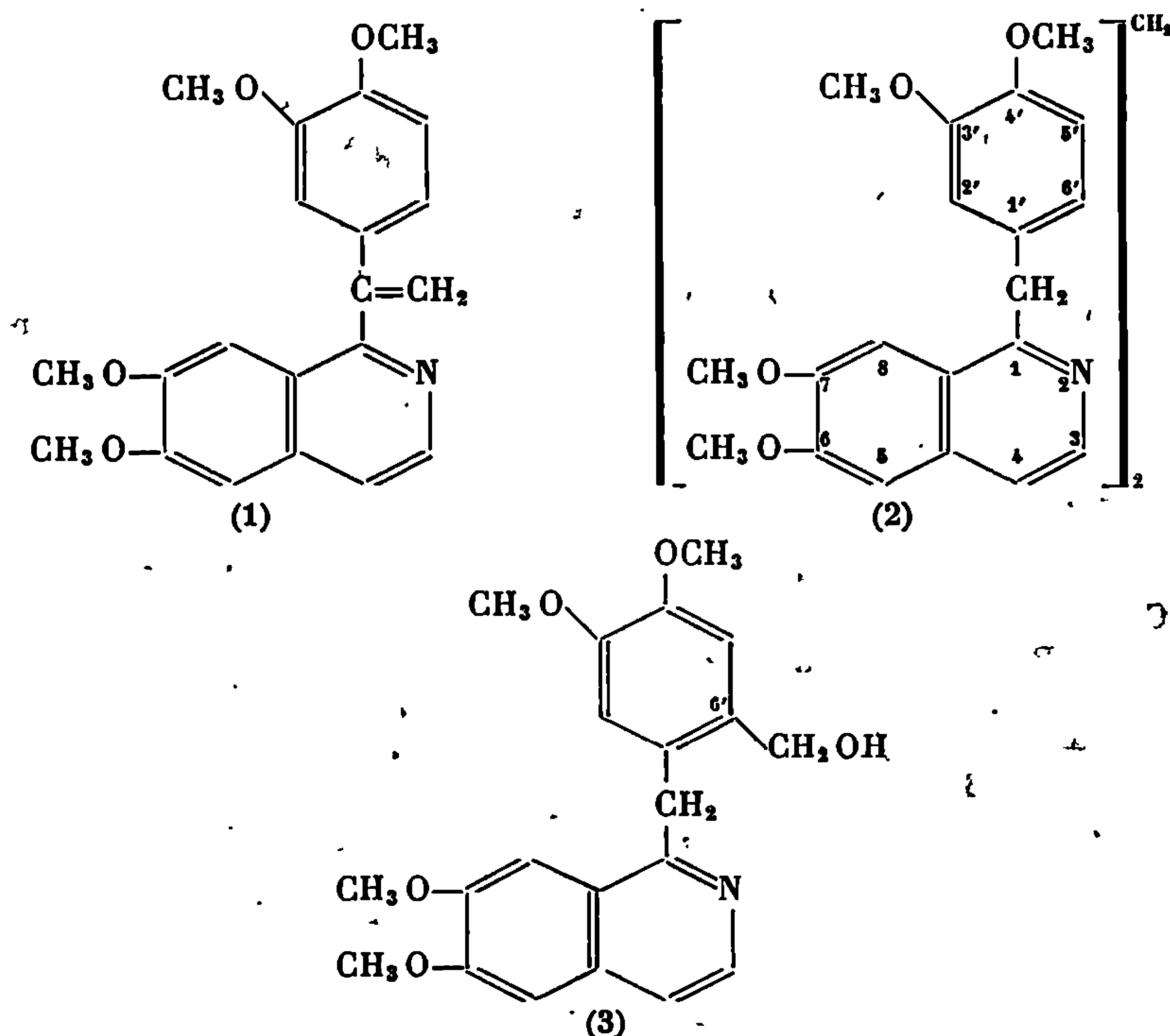
(2) J. E. DUBOIS et P. FELLMANN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 139.
(3) J. M. CONIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1392.
(4) A. HALLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1922, p. 1075.
(5) H. O. HOUSE et V. KRAMAR, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3362.
(6) J. M. CONIA, *Record of Chemical Progess*, 24, 1963, p. 42.
(7) H. O. HOUSE et B. M. TROST, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1341.

(Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos de la méthylène dipapavérine. Obtention d'un dérivé hydroxyméthylé intermédiaire.* Note (*) de Mme **Paulette Mathieu** et M. **Jean Gardent**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Dans la méthylène dipapavérine, le pont méthylénique est fixé en position 6′ contrairement à ce qui était antérieurement admis. La preuve en est apportée par l'étude du spectre de R. M. N. et celle d'une hydroxyméthyl-6′ papavérine intermédiaire.

Depuis les travaux anciens de W. Kœnigs ([1]) d'une part, de M. Freund et K. Fleisher ([2]) d'autre part, il est classique de dire que l'action du formol sur la papavérine conduit, suivant les conditions opératoires, à deux composés : la méthylène papavérine (1) dont la constitution fut établie par E. Späth et N. Polgar ([3]); la méthylène dipapavérine où deux molécules de papavérine seraient unies par un pont méthylénique fixé en position 5 (2).



On sait, d'autre part, que l'acide sulfurique, l'acide nitrique, le brome, agissant sur la papavérine conduisent à des dérivés sulfoné, nitré et bromé en 6′.

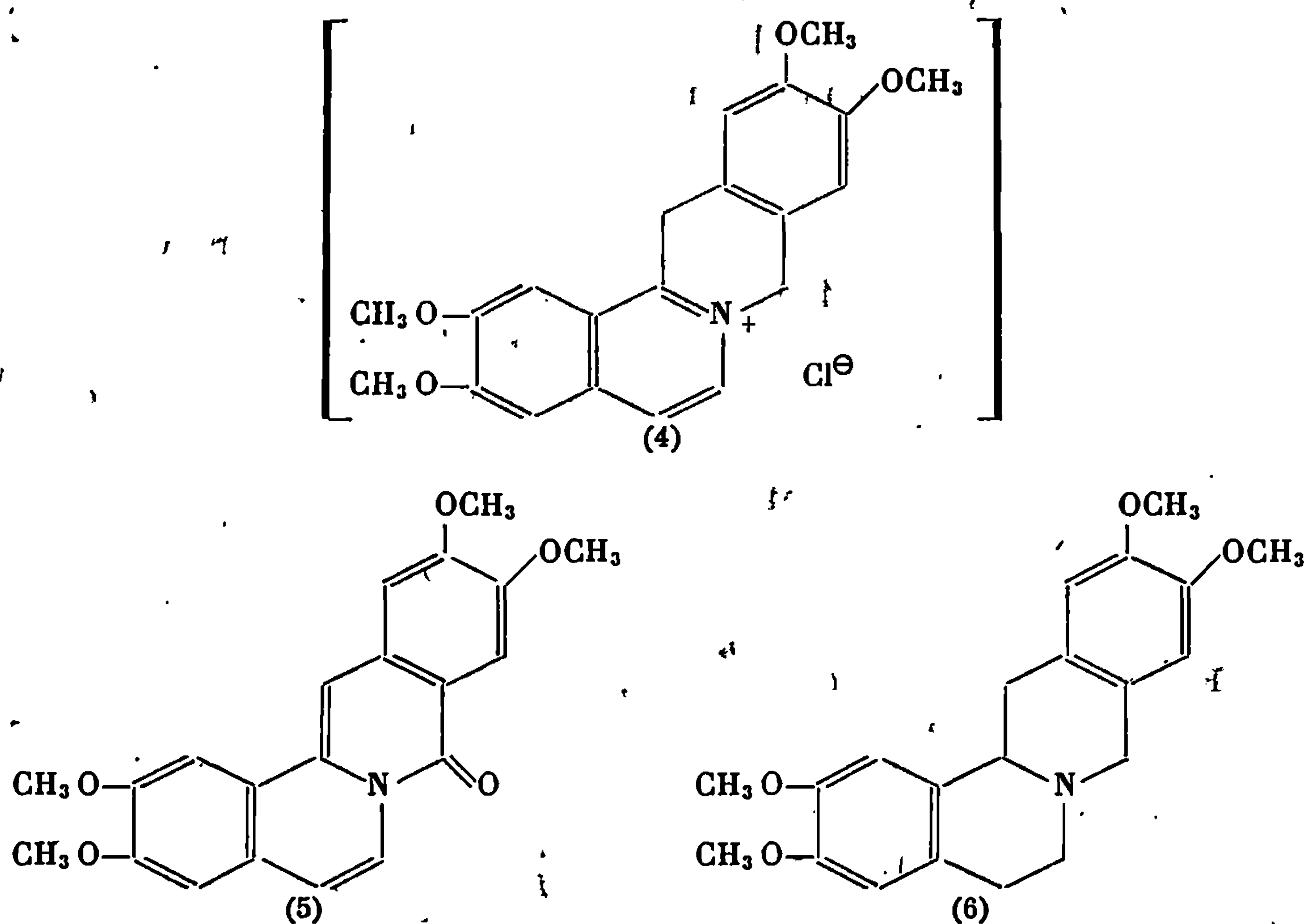
La position 5 adoptée, sans preuve évidente par les auteurs pour la méthylène dipapavérine nous a paru d'autant plus discutable que la condensation du formol s'effectue dans l'acide sulfurique à 80 %.

Or, par action ménagée du formaldéhyde sur la papavérine dans l'acide acétique en présence d'une faible proportion d'acide chlorhydrique (tempé-

rature, 60°; durée, 15 à 20 h), on obtient par précipitation alcaline une base cristallisant en présence d'éther, différente des deux composés décrits précédemment. L'analyse élémentaire, le spectre infrarouge, l'obtention d'un dérivé acétylé permettent d'établir qu'il s'agit d'une hydroxyméthyl-papavérine (3). En outre, celle-ci constitue un terme intermédiaire dans la formation de la méthylène dipapavérine, que l'on peut obtenir aisément en faisant agir cette hydroxyméthylpapavérine sur une molécule de papavérine dans les conditions exactement décrites par Freund et Fleisher, mais en l'absence de formol, l'identité des produits étant démontrée par l'analyse, le point de fusion mélangé, et le spectre infrarouge; quant à la position du substituant, elle a été définie :

(1) par l'étude du spectre R. M. N. de la méthylène dipapavérine;

(2) par le passage de l'hydroxyméthylpapavérine à des dérivés de la tétraméthoxyberbine par l'intermédiaire d'un sel de dihydroberbérénium (4), résultant de la perte d'une molécule d'eau à partir de la fonction alcool avec quaternarisation de l'atome d'azote, et ceci par simple chauffage du chlorhydrate d'hydroxyméthylpapavérine.



1° Le spectre R. M. N. : on note la présence de deux singulets non équivalents à τ 2,87 et 3,03, correspondant aux protons en position 5 et 8 sur le noyau isoquinoléique et, d'autre part, deux autres singulets à τ 3,43 et 3,53 correspondant aux protons en position 2′ et 5′ du noyau benzénique, ce noyau étant bien en effet tétrasubstitué. Le groupement méthylénique est donc bien fixé en 6′ sur les deux molécules de papavérine, et non en 5.

2° Les dérivés berbiniques obtenus confirment entièrement la remarque précédente. En effet, sous l'action de la potasse alcoolique à 10 % à l'ébullition, le sel de dihydroberbérinium signalé précédemment conduit à une lactame, la tétraméthoxy-2.3.10.11 déhydro-5.6.13.13 *a* oxo-8 berbine, décrite récemment par Mme Le Quang Th. Ng. Tr. et J. Gardent ([4]) qui en ont établi la constitution (5). Le même sel peut être réduit en milieu hydroalcoolique par le borohydrure de potassium en une base, la norcoralydine (6), identifiée par comparaison (F, infrarouge) avec un échantillon authentique.

Enfin, l'hydroxyméthylpapavérine peut être réduite directement elle-même par chauffage avec un mélange d'acide formique et de formamide, en norcoralydine. La position 5 adoptée jusqu'à présent pour la fixation du pont méthylénique dans la méthylène dipapavérine est donc inexacte, comme en témoigne l'étude du nouveau composé que nous avons isolé, l'hydroxyméthylpapavérine, et de ses dérivés berbiniques.

C'est en 6′ qu'a lieu la substitution

L'hydroxyméthylpapavérine : $C_{21}H_{23}NO_5 = 369$, se présente sous forme de cristaux incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique dilué, peu solubles dans l'éthanol, très peu solubles dans le benzène et l'éther, solubles dans le chloroforme, F 175°.

Spectre infrarouge : présence à 3180 cm^{-1} d'une bande due à la vibration du groupe OH alcoolique.

L'ester acétique : $C_{23}H_{25}NO_6 = 411$, se présente sous forme de cristaux incolores, peu solubles dans l'éthanol, F 138°.

Spectre infrarouge : présence à 1720 cm^{-1} d'une bande due au groupement carbonyle C=O de l'ester, et disparition de la vibration de OH alcoolique à 3180 cm^{-1}, caractéristique de l'hydroxyméthylpapavérine.

Les analyses élémentaires sont en conformité avec les formules proposées.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

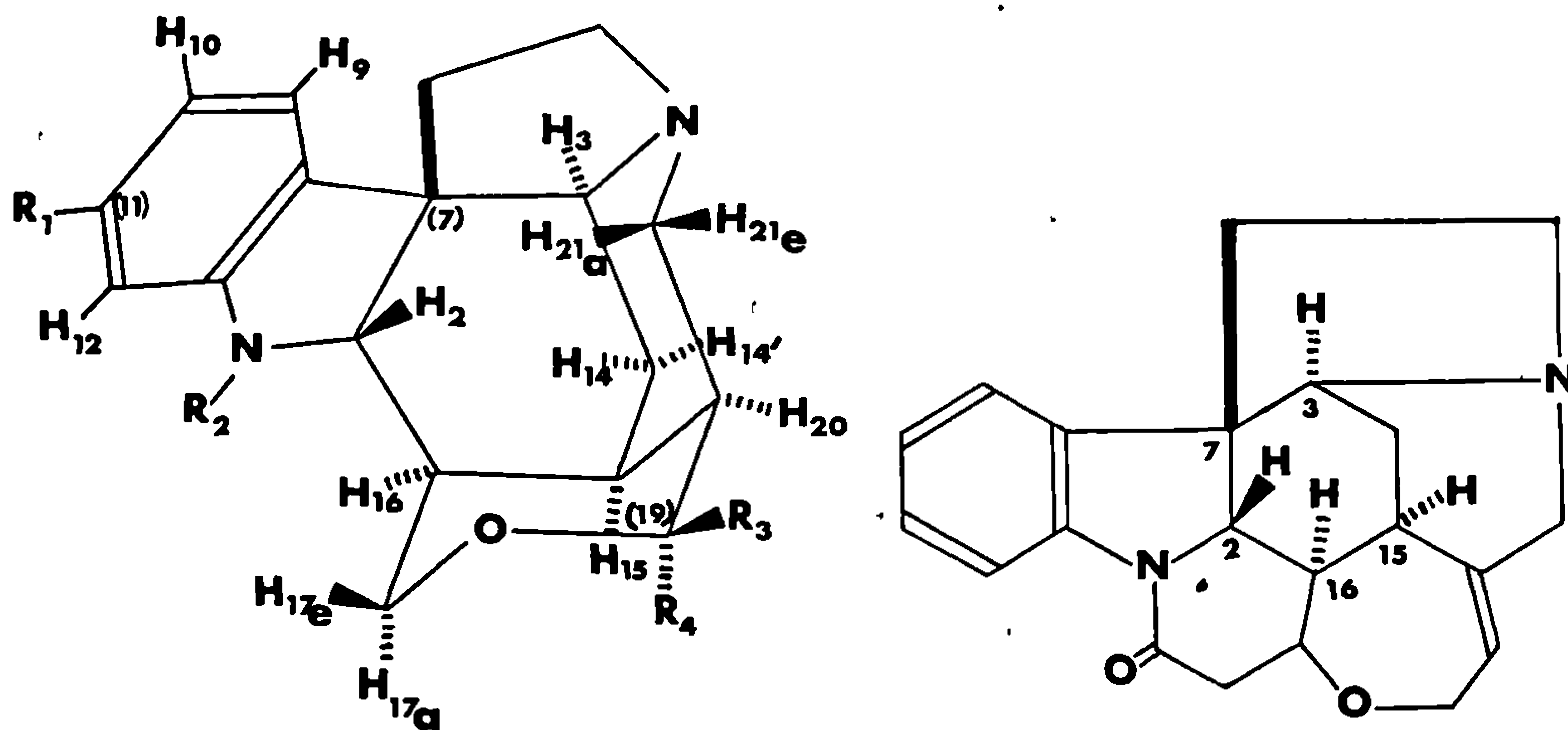
([1]) W. Kœnigs, *Chem. Ber.*, 32, 1899, p. 3612.
([2]) M. Freund et K. Fleisher, *Chem. Ber.*, 48, 1915, p. 406.
([3]) E. Späth et N. Polgar, *Chem. Ber.*, 59, 1926, p. 2787.
([4]) Mme Le Quang Thuan Ng. Tr. et J. Gardent, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1340.

(Mme P. M. : *Pharmacie de l'Hôpital Boucicaut, 78, rue de la Convention, 75-Paris, 15e;*
J. G. : *Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris, 47, quai de la Tournelle, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Loganiacées de la Côte-d'Ivoire* ([1]). *Alcaloïdes du* Strychnos splendens *Gilg. Étude par R. M. N. à* 220 MHz *de la stéréochimie des alcaloïdes à squelette spermostrychnine.* Note (*) de MM. **Michel Plat, Michel Koch** et **Jean Le Men**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'étude par R. M. N. à 220 MHz permet de déterminer la configuration de l'atome de carbone 19 ([2]) et de confirmer celle de l'atome de carbone 20 des alcaloïdes à squelette spermostrychnine, dont la configuration de tous les atomes de carbone asymétriques se trouve dès lors établie.

Dans les Mémoires précédents [([3]) à ([6])] étaient relatés l'isolement et la structure des alcaloïdes du *Strychnos splendens*, qui ont été apparentés à la spermostrychnine (I) étudiée par F. A. L. Anet et R. Robinson [([7]), ([8]), ([9])].



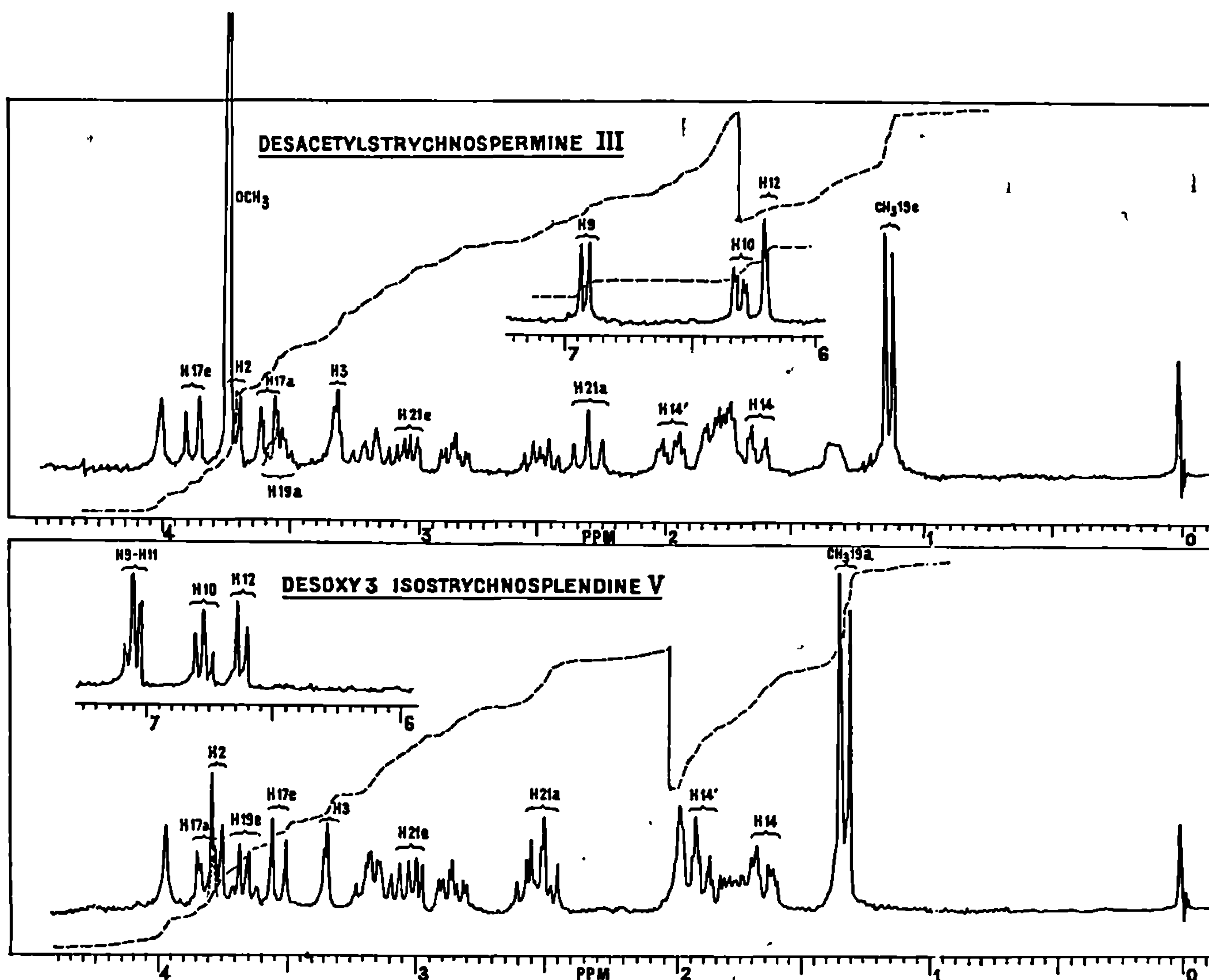
(I)	$R_1=R_4=H$;	$R_2=COCH_3$;	$R_3=CH_3$.	
(III)	$R_1=OCH_3$;	$R_2=R_4=H$;	$R_3=CH_3$.	
(IV)	$R_1=OCH_3$;	$R_2=COCH_3$;	$R_3=CH_3$;	$R_4=H$.
(V)	$R_1=R_2=H$;	$R_3=H$;	$R_4=CH_3$.	

(II)

La configuration de 5 des 7 atomes de carbone asymétriques de ces alcaloïdes (2, 3, 7, 15 et 16) est connue du fait de la corrélation établie par Anet entre la spermostrychnine (I) et la strychnine (II) ([8]). De plus, les travaux de Anet ainsi que l'étude des modèles Dreiding font apparaître comme vraisemblable une configuration 20 αH. En revanche, la configuration de l'atome de carbone 19 n'est pas déterminée. Elle est

tenue pour responsable de la différence entre les séries « normale » et « iso » dans lesquelles se rangent les alcaloïdes du *Strychnos splendens* [(5), (10)].

La présente Note a pour objet de préciser la configuration de l'atome de carbone 19 dans chacune des deux séries d'alcaloïdes, et de confirmer celle de l'atome de carbone 20. Dans cette intention a été effectuée la comparaison des spectres de R. M. N. à 220 MHz (11) d'un représentant



de la série « normale » : la désacétyl-strychnospermine (III), obtenue à partir d'un échantillon de strychnospermine (IV) fourni par le Professeur F. A. L. Anet, et d'un représentant de la série « iso » : la désoxy-3 isostrychnosplendine (V).

Malgré d'apparentes dissemblances dues aux structures propres des deux composés, les spectres ne présentent que peu de différences notables. La plupart des atomes d'hydrogène peuvent y être repérés : leurs déplacements chimiques et leurs constantes de couplage figurent dans le tableau.

L'examen de celui-ci permet de confirmer l'identité de configuration des atomes de carbone 2, 3, 15, 7 (12), 16 et 20, puisque les couplages des

TABLEAU.

	$\delta.10^{-6}$		Forme du signal et JHz. *d* : doublet; *q* : quartet; *o* : octet; *t* : triplet.	
	(III).	(V).	(III).	(V).
H_{12}	6,19	6,62	*d*; $J_m = 2,5$	*d*; $J_o = 7,5$; $J_m \sim 1$
H_{11}	–	7,04	–	*t*; $J_o = 7,5$; $J_m \sim 1$
H_{10}	6,29	6,76	*q*; $J_m = 2,5$; $J_o = 8$	*t*; $J_o = 7,5$; $J_m \sim 1$
H_9	6,90	7,03	*d*; $J_o = 8$	*d*; $J_o = 7,5$; $J_{m'} \sim 1$
H_2	3,72	3,80	*d*; $J_{2-16} = 8,7$ (9)	
H_3	3,31	3,34	*t*; $J_{3-14} = 3,25 = J_{3-14'}$	
H_{14}	1,65	1,64	Doublets de triplets; $J_{gem} = -13,5$; $J_{vic} = 3,25$	
$H_{14'}$	1,99	1,87		
J_{17e}	3,89	3,56	*d*; $J_{gem} = -11$; $J_{17e-16} \sim 0$ (9)	
H_{17a}	3,59	3,84	*q*; $J_{gem} = -11$; $J_{17a-16} = 2,5$	
H_{19e}	–	3,69	–	*q*; $J_{19e-20} \sim 0$; $J_{H-CH_3} = 6,5$
H_{19a} (13)	3,54	–	o (en partie); $J_{19a-20} = 2,5$; $J_{H-CH_3} = 6,5$	–
CH_{3-19e}	1,13	–	*d*; $J_{H-CH_3} = 6,5$	–
CH_{3-19a}	–	1,31	–	*d*; $J_{H-CH_3} = 6,5$
H_{21a}	2,32	2,49	*q*; $J_{gem} = J_{20-21a} \sim 12,2$; $J_{20-21e} \sim 6$	
H_{21e}	3,03	3,03		

atomes d'hydrogène portés par ces centres et des atomes d'hydrogène voisins sont identiques.

On voit, au contraire, que les différences les plus importantes se situent au niveau des substituants portés par C_{17} et C_{19}. Elles permettent l'attribution de la configuration de C_{19} en raison des arguments suivants :

1° L'interaction diaxiale entre CH_{3-19a} et H_{17a} amène en série « iso » par rapport à la série « normale » un déplacement vers les bas champs des deux signaux correspondants : $0,18.10^{-6}$ pour CH_{3-19a} et $0,25.10^{-6}$ pour H_{17a}.

2° L'atome d'hydrogène H_{17a} présente un couplage vicinal de 2,5 Hz avec H_{16}, tandis que H_{17e} présente, ainsi que l'avait montré Anet (9), un couplage négligeable avec H_{16} dû à un angle dièdre compris entre 70 et 100° résultant de la contrainte du cycle tétrahydropyranne dans la molécule « cage ». Cette différence se retrouve dans le couplage $H_{19}—H_{20}$: lorsque H_{19} est équatorial (série « iso »), son signal est un quadruplet (J = 6,5 Hz); mais lorsqu'il est axial (série « normale »), son signal, visible en partie seulement (13) est analysable comme un octet : $J_{19-CH_3} = 6,5$ Hz, $J_{19-20} = 2,5$ Hz.

3° Le signal correspondant à l'atome d'hydrogène H_{19a} (série « normale ») est déplacé vers les hauts champs de $0,15.10^{-6}$ par rapport à celui de H_{19e} (série « iso »). Un tel déplacement, classiquement observé en série cyclanique, l'a également été dans le cas d'un composé diterpénique compor-

tant aussi un cycle tétrahydropyrannique substitué de manière identique [14].

L'analyse des spectres de R. M. N. à 220 MHz qui vient d'être présentée permet d'atteindre la configuration de l'atome de carbone 19 dans chacune des deux séries des alcaloïdes de type spermostrychnine : méthyle 18 équatorial en série « normale » et axial en série « iso ».

(*) Séance du 4 novembre 1968.

[1] Loganiacées de la Côte-d'Ivoire VI : *voir* référence [6].

[2] La numérotation employée est conforme à celle préconisée par J. Le Men et W. I. Taylor, *Experientia*, 21, 1965, p. 508.

[3] M. Koch, M. Plat, B. C. Das et J. Le Men, *Tetr. Letters*, 1966, p. 2353.

[4] M. Koch, M. Plat, B. C. Das et J. Le Men, *Tetr. Letters*, 1967, p. 3145.

[5] M. Koch, M. Plat, B. C. Das et J. Le Men, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3250.

[6] M. Koch, M. Plat, B. C. Das, E. Fellion et J. Le Men, *Ann. Pharm. franç.* (sous presse).

[7] F. A. L. Anet, G. K. Hughes et E. Ritchie, *Austral. J. Chem.*, 6, 1953, p. 58.

[8] F. A. L. Anet et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2253.

[9] F. A. L. Anet, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 883.

[10] M. Koch, M. Plat et J. Le Men, Résultats non publiés.

[11] Les spectres ont été réalisés (sur des solutions dans $CDCl_3$ le T. M. S. étant pris comme référence) avec un appareil « Varian HR 220, à Palo Alto (Calif.) » grâce au Docteur Le Roy F. Johnson.

[12] La configuration de C_7 est liée à celle de C_3 et C_{15}.

[13] La figure correspond à H_{19a} est en partie masquée par le signal de H_{17a} mais sa position exacte a été déterminée par double résonance.

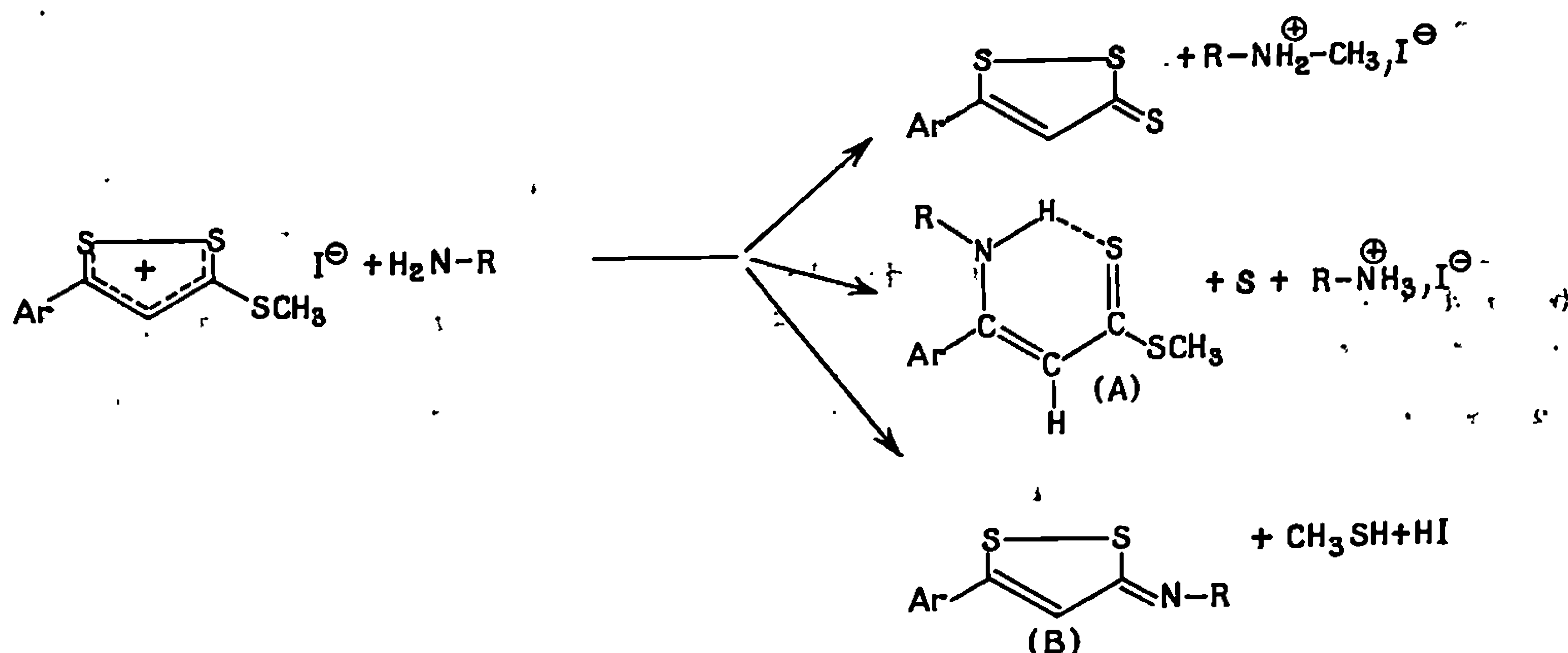
[14] U. Scheidegger, K. Schaffner et O. Jaeger, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 400.

(*Laboratoire de Pharmacie galénique de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'amines aliphatiques sur des sels de méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium.* Note (*) de MM. **Gérard Le Coustumer** et **Yves Mollier**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des amines aliphatiques sur les ions aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium permet d'obtenir en plus de l'aryl-5 dithiole-1.2 thione-3, un aryl-3 alcoylamino-3 propène dithioate de méthyle, dont la structure a été établie par R. M. N., ainsi que par ses propriétés chimiques. Dans certains cas on isole également en faible quantité une N-alcoyl aryl-5 dithiole-1.2 imine-3.

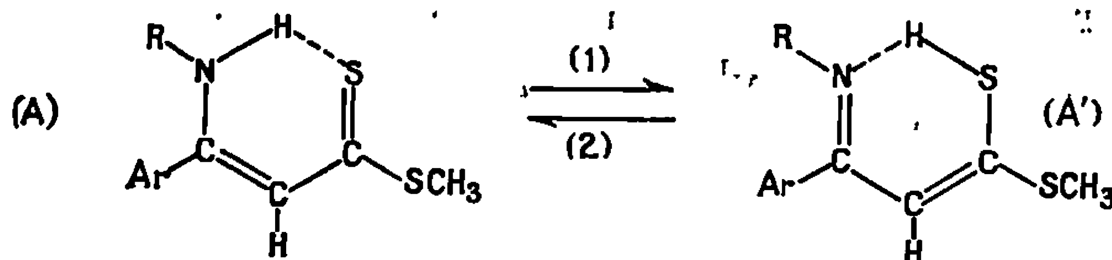
Dans de précédents Mémoires [(1), (2)] nous avons indiqué que les amines primaires aromatiques de pK_b compris entre 8,7 et 9,4 réagissent avec les sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium pour former des N-aryl aryl-5 dithiole-1.2 imines-3, l'attaque nucléophile s'effectuant sur le carbone-3. Par contre, lorsque l'ion méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium ne comporte pas de substituant aromatique en position 5, l'attaque nucléophile s'effectue sur cet atome et on obtient un arylamino-3 propène dithioate de méthyle ou sa forme tautomère (2). La poursuite de ce travail nous a amenés à étudier l'action des amines primaires aliphatiques dont le pK_b est compris entre 3,4 et 4,7 sur les sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium. Cette réaction effectuée dans le tétrahydrofuranne et à température ambiante permet d'obtenir en plus d'une quantité notable d'aryl-5 dithiole-1.2 thione-3, un aryl-3 alcoylamino-3 propène dithioate de méthyle (A). De plus, dans certains cas nous avons pu mettre en évidence la formation d'une très faible quantité d'une N-alcoyl aryl-5 dithiole-1.2 imine-3.



Les composés ainsi obtenus, dont les analyses confirment les formules brutes, sont rassemblés dans le tableau.

La basicité de l'amine aliphatique provoque la destruction d'une partie du sel de méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium; on sait en effet que ces sels sont décomposés en milieu alcalin avec régénération de la dithiole-1.2 thione-3 ([1]). Il y a également attaque nucléophile de l'ion méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium par l'azote aminé de préférence sur le carbone 5, probablement le plus appauvri en électrons. Cette réaction d'addition suivie d'élimination d'un proton et de soufre fournit, selon un mécanisme précédemment indiqué ([2]), un aryl-3 alcoylamino-3 propène dithioate de méthyle.

La structure des composés de type (A) correspond vraisemblablement à un équilibre entre les deux formes tautomères suivantes. Cet équilibre a d'ailleurs été discuté dans des cas analogues [([2]) à ([6])]. Nous désignerons ces composés par la nomenclature correspondant à la forme (A), la plus importante.



En effet, cet équilibre est fortement déplacé dans le sens (2) puisque les spectres de R. M. N. confirment la structure de type (A). On observe bien dans le cas où $R = C_6H_5—CH_2$ un couplage entre les protons du méthylène et le proton fixé à l'azote. Ainsi le benzylamino-3 *p*-méthoxyphényl-3 propène dithioate de méthyle présente le spectre de R. M. N. suivant en solution dans CCl_4

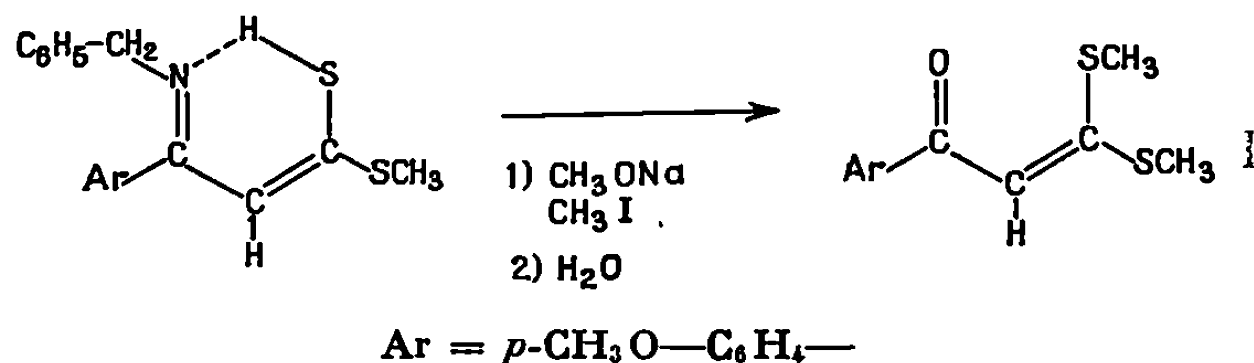
$2,46.10^{-6}$	Singulet	3 protons du méthyle du groupement méthylthio
$3,69.10^{-6}$	»	3 protons du groupement méthoxy
$4,37.10^{-6}$	Doublet (J = 6,5 c/s)	2 protons du méthylène du groupement benzylamino
$6,09.10^{-6}$	Singulet	1 proton du groupement méthine en position 2
$7,15.10^{-6}$	»	5 protons du phényle du groupement benzylamino
$6,70$ et $6,85.10^{-6}$ / $7,11$ et $7,26.10^{-6}$	Quadruplet de type AB (J = 9 c/s)	4 protons du phényle en position 3
$12,93.10^{-6}$	Triplet (J = 6,5 c/s)	1 proton lié à l'azote

De plus, la structure de ces composés est confirmée par méthylation et hydrolyse qui conduisent à des bis (méthylthio)-3.3 aryl-1 propène-2 ones-1. Ainsi le benzylamino-3 *p*-méthoxyphényl-3 propène dithioate de méthyle, soumis à l'action du méthylate de sodium et de l'iodure de méthyle conduit après hydrolyse à la bis (méthylthio)-3.3 *p*-méthoxy-

TABLEAU.

Réactifs.		Composés isolés.				
			Alcoylamino-3 aryl-3 propène dithioate de Me.		N-alcoyl aryl-5 dithiole-1.2 imine-3.	
Iodure de méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium.	Amine aliphatique.	Aryl-5 dithiole-1.2 thione-3 (Rdt %).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).
Phényl-5	Benzylamine	47	12	103	10	136
	Phényl-2 éthylamine	47	10	62	–	–
p-Tolyl-5	Benzylamine	30	10	81	5	142
p-Méthoxyphényl-5	Butylamine	22	30	Huile	–	–
	Benzylamine	33	42	90	5	126
	Phényl-2 éthylamine	38	35	81	4	140

phényl-1 propène-2 one-1. Ce dernier composé est identifié à celui obtenu par synthèse ([3]) à partir de la *p*-méthoxyacétophénone.



Ar = p-CH_3O—C_6H_4—

La structure des composés de type (B) aryl-5 dithiole-1.2 imines-3 N-substituées, est déduite de précédents résultats ([1]). Ainsi ces composés forment avec l'iodure de méthyle des iodures d'iminium, par exemple l'addition d'iodure de méthyle dans l'acétate d'éthyle comme solvant sur la N-benzyl *p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1.2 imine-3 fournit bien l'iodure de N-benzyl, N-méthyl *p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1.2 iminium-3 (F 174°). Les spectres de R. M. N. des composés (B) confirment également la structure de dithiole-imines que nous leur avons attribuée, en particulier le déplacement chimique du proton en 4 vers 7.10^{-6} est bien identique à celui observé pour les dithiole-imines précédemment décrites [([1]), ([2])].

(*) Séance du 14 octobre 1968.

([1]) Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 614.
([2]) C. Paulmier, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2463.
([3]) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398.
([4]) D. Leaver, D. M. Mc Kinnon et W. A. H. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 32.
([5]) M. Saquet et A. Thuillier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2841.
([6]) G. Duguay, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4485.

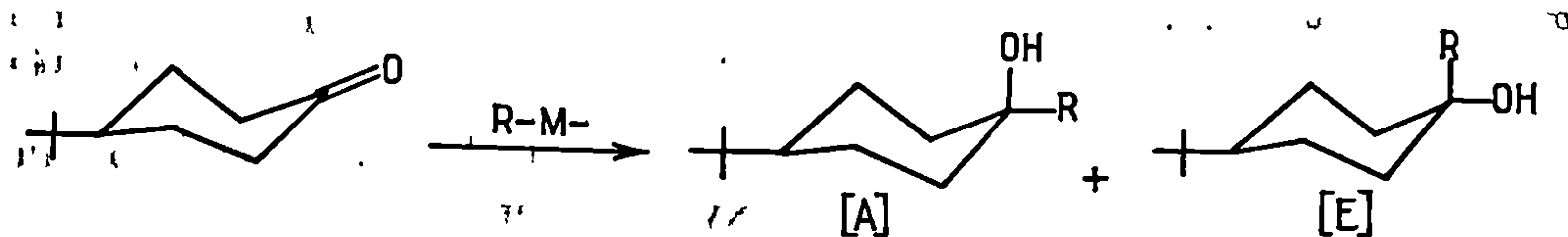
*(Laboratoire des Composés thio-organiques,
Faculté des Sciences de Caen,
esplanade de la Paix, 14-Caen, Calvados.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de la 4-tertiobutylcyclohexanone vis-à-vis d'organozinciques et cadmiens.* Note (*) de M. **David Abenhaïm**, présentée par M. Henri Normant.

Les organozinciques et cadmiens allyliques et propyliques ont été amenés à réagir sur la 4-tertiobutylcyclohexanone. Dans tous les cas, l'attaque équatoriale est augmentée par rapport au réactif de Grignard correspondant.

De nombreux travaux ont été effectués concernant l'addition nucléophile sur les cétones cycliques ([1]).

Rappelons le schéma réactionnel suivant :



[A] : OH axial : (résultant d'une attaque équatoriale).

[B] : OH équatorial (résultant d'une attaque axiale).

Le transporteur métal de l'organométallique pouvant influer sur la stéréochimie de cette réaction ([2]), nous avons été amené à étudier le comportement d'organozinciques et cadmiens aliphatiques saturés et allyliques.

Remarquons toutefois que les résultats ci-dessus ne permettent en toute rigueur que la comparaison entre les différents métaux dans l'un ou l'autre cas (organométallique saturé ou allylique). En effet, des conditions opératoires nettement différentes nous sont imposées dans l'un ou l'autre cas.

C'est ainsi que les cadmiens et zinciques aliphatiques saturés doivent être utilisés sous la forme usuelle, la seule réactive, vis-à-vis des cétones, et qui sont obtenus selon le schéma classique



$$2\,C_3H_7MgBr + MBr_2 \rightarrow (C_3H_7)_2M + 2\,MgBr_2 \quad \text{(avec M : Zn, Cd)},$$

composés dont on sait que la réactivité résulte de la présence de $MgBr_2$. Ces réactions, effectuées dans le diéthyléther, nécessitent une température de + 35°C.

Dans le cas des organométalliques de type allylique (R = allyle ou crotyle), qui peuvent être obtenus, purs, sans halogénures métalliques selon ([3]), il a été montré que ces composés présentent une réactivité exceptionnelle, permettant de les utiliser en réaction sur les cétones, en l'absence d'halogénures de magnésium ([4]). Ces réactions ont été effectuées dans le diéthyléther, mais à une température de 0°C, imposée par l'instabilité du diallylcadmium.

Un travail antérieur a été effectué dans le cas des organomagnésiens [5].

1° R = *propyle :* En plus de la réaction d'addition nucléophile sur la cétone, il se produit une β-réduction de cette cétone, conduisant au 4-tertio-butylcyclohexanol :

Métal	Mg.	Zn.	Cd.
$\left(\frac{E}{A}\right)$	0,34	0,33	0,25
$\frac{\text{Addition}}{\text{Réduction}}$	2,3	0,89	4,66

(Analyses en chromatographie en phase gazeuse; colonne : 17 % D.E.G.S.; température de la colonne : 133°C).

2° R = *allyle :*

Métal	Mg.	Zn.	Cd.
$\left(\frac{E}{A}\right)$	1,25 [5]	0,19	0,29
Rdt % (1 h à 0°C)	Quantitatif	35	55

(Analyses en chromatographie en phase gazeuse; colonne : 17 % D.E.G.S.; température de la colonne : 133°C.)

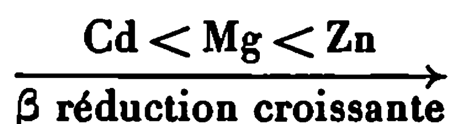
R = *crotyle :*

Métal	Mg.	Zn.
$\left(\frac{E}{A}\right)$	0,43 [5]	0,06
Rdt % (1 h à 0°C)	Quantitatif	15

(Analyses en chromatographie en phase gazeuse; colonne : 20 % S.E. 30; température de la colonne : 140°C.)

Conclusions. — Que la chaîne latérale de l'organométallique soit saturée (R = propyle) ou insaturée (R = allyle, R = crotyle), l'attaque équatoriale conduisant à [A] est toujours plus importante que dans le cas du magnésien.

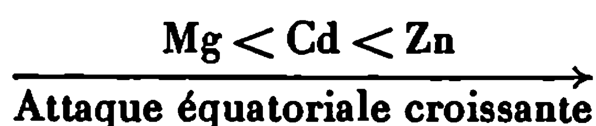
Lorsque R = propyle, l'organozincique conduit à un plus grand pourcentage d'alcool de β-réduction, 4-tertiobutylcyclohexanol, sans qu'il nous soit possible pour l'instant de préciser la stéréochimie de cette β-réduction :



Pour R = *propyle :*



Pour R = *allyle :*



Malgré la complexité de l'interprétation théorique des résultats, ces derniers montrent l'intérêt que l'on peut avoir à changer la nature du métal dans les études stéréochimiques de l'addition d'organométalliques aux cétones cycliques.

L'influence de différents facteurs, additionnés au milieu, tels que solvant, halogénures métalliques, peut être étudiée surtout dans le cas des organozinciques de type allylique obtenus à l'état pur, selon (4).

Des travaux dans ce sens se poursuivent au laboratoire.

Les résultats reportés ci-dessus concernant les organomagnésiens ont été obtenus par Cherest et Felkin (5).

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) A. V. Kamernistzky et A. A. Akhrem, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 705-750.

(2) Z. Welvart, Résultats inédits.

(3) K. H. Thiele et P. Zdunneck, *J. Organometallic Chem.*, 4, 1965, p. 10-16.

(4) D. Abenhaïm, E. Henry-Basch et P. Fréon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1313.

(5) M. Cherest et H. Felkin, *Tetrahedron Letters* (à paraître).

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Bâtiment 411, 91-*Orsay, Essonne.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de la réaction du zirconium avec l'oxygène sous basses pressions, aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Jean Nierlich** et **Jean Païdassi**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'évolution du poids d'échantillons de zirconium, soumis en phase α à l'action de l'oxygène sous basses pressions ($p_{O_2} = 2.10^{-4}$ à 1.10^{-3} torr), a été précisée; sa correspondance avec les phénomènes de germination et de croissance de la zircone superficielle a été établie. La corrélation observée entre p_{O_2} et la cinétique d'oxydation a permis de conclure que l'étape limitante de la réaction dans ces conditions est la chimisorption de l'oxygène à la surface de l'échantillon.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié par la méthode micrographique les phénomènes de germination et de croissance de la zircone au cours de la réaction du zirconium avec l'oxygène sous pressions réduites. Dans le but de compléter cette recherche, nous nous sommes proposé de suivre, à l'aide de la microgravimétrie, l'évolution du poids de l'échantillon qui accompagne ces processus, et cela dans des intervalles de températures et de pressions suffisants : 700-850°C et 2.10^{-4}-1.10^{-3} torr respectivement. Cette nouvelle approche des problèmes de germination et de croissance nous conduira d'ailleurs à préciser conjointement l'influence de la pression sur la cinétique de la réaction du zirconium avec l'oxygène, dans le domaine des basses pressions, étude qui n'a été abordée que tout récemment surtout par Draley et coll. [([2]), ([3])].

Les analyses détaillées du zirconium Van Arkel et de l'oxygène utilisés ont été indiquées dans la Note précédente ([1]). On y trouvera également la description des techniques opératoires mises en œuvre pour la préparation des échantillons. Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans une thermobalance « Sartorius », type Electrono I, à enregistrement continu, sensible au microgramme, dans l'enceinte de laquelle on pouvait réaliser au niveau de l'échantillon un vide préalable de 8.10^{-6} torr, puis une pression d'oxygène (en dynamique) fixée à l'avance. Les essais conjointement isothermes et isobares étaient poursuivis en général pendant 4 h.

Quelles que soient les conditions de la réaction, l'augmentation de poids Δm par centimètre carré de surface initiale de l'échantillon est régie avec une bonne approximation par une loi d'équation $\Delta m^n = Kt$, formule dans laquelle t est le temps, n un exposant et k la constante de réaction.

A titre d'exemple, considérons en détail les courbes cinétiques relatives à 850°C (*fig.* 1). On constate qu'à cette température et dans l'intervalle des pressions p_{O_2} explorées, chacune d'elles est constituée en général de quatre tronçons caractéristiques OA, AB, BC et CD, apparaissant d'autant

plus rapidement que la pression p_{O_2} est plus élevée et pour lesquels les lois cinétiques sont différentes (mais toujours du type $\Delta m^n = Kt$).

Dans le domaine I (auquel correspondent les tronçons OA), l'augmentation de poids peut être traduite par l'expression $\Delta m^{0,6} = K_1 t$ [1], la constante de vitesse étant de plus proportionnelle à p_{O_2}. Dans le domaine II (tronçons AB) la cinétique est régie par la loi $\Delta m^{0,4} = K_2 t$ [2], K_2 étant encore proportionnel à p_{O_2}. Enfin dans les domaines III (tronçons BC) et IV (tronçons CD) n est respectivement égal à 1 et 1,6, valeurs auxquelles correspondent les lois [3] et [4], tandis que K reste alors proportionnel

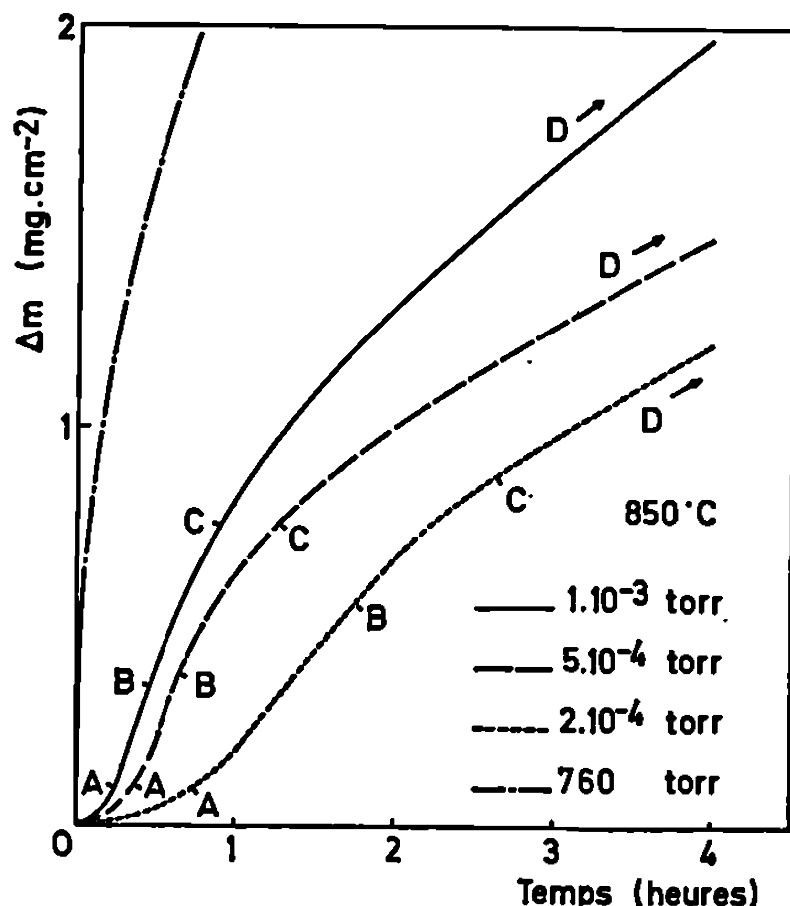


Fig. 1.

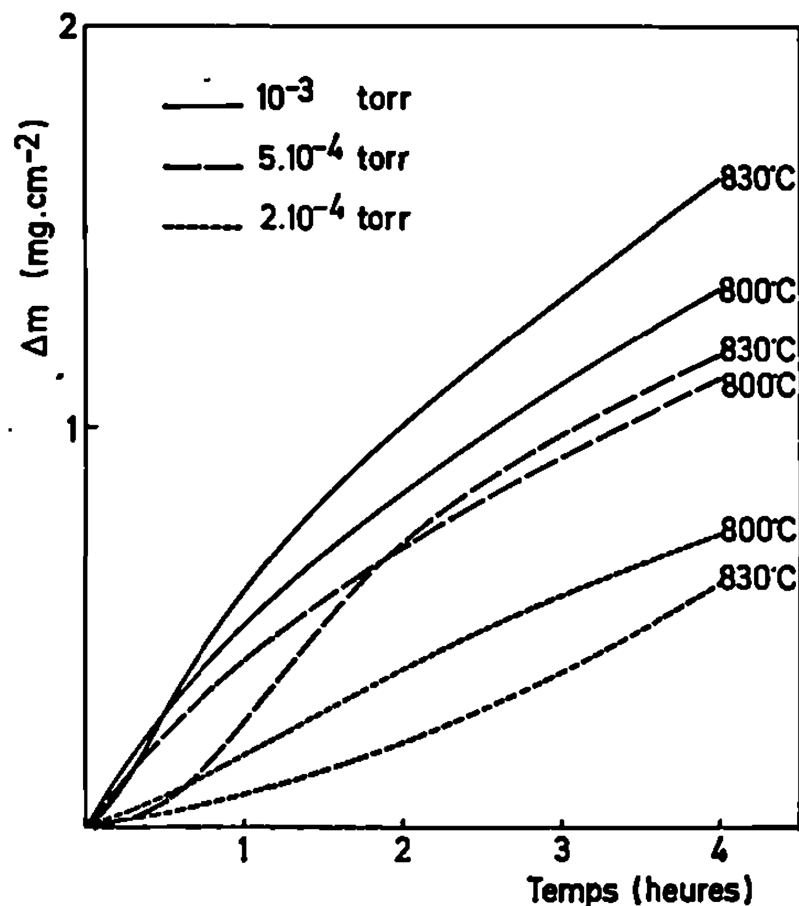


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes cinétiques de réaction du zirconium avec l'oxygène sous les pressions de 2.10^{-4}, 5.10^{-4}, 1.10^{-3} et 760 torr à 850°C.

Fig. 2. — Courbes cinétiques de réaction du zirconium avec l'oxygène sous les pressions de 2.10^{-4}, 5.10^{-4} et 1.10^{-3} torr à 800 et 830°C.

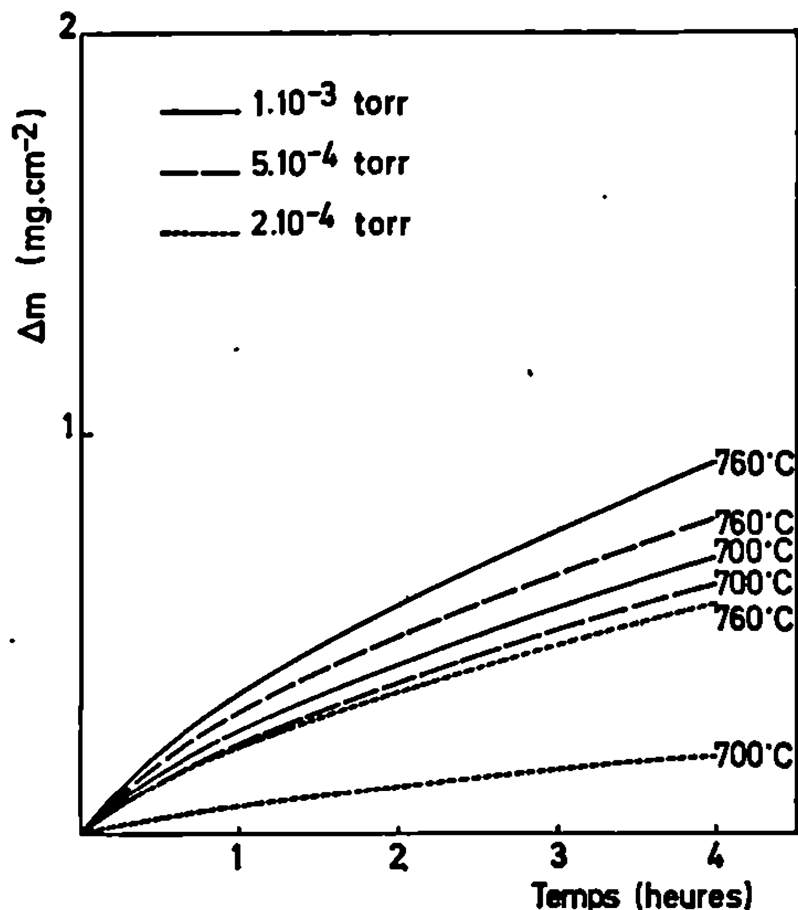
à $p_{O_2}^{1/2}$. A titre de comparaison a été tracée sur la figure 1, la courbe relative à l'oxydation du zirconium sous une pression $p_{O_2} = 760$ torr, pour laquelle la cinétique est régie par la loi sensiblement parabolique : $\Delta m^{2,4} = K_p t$, pratiquement dès le début de la réaction.

La corrélation observée entre la pression p_{O_2} et la cinétique d'oxydation permet de conclure que, dans les quatre domaines considérés, l'étape limitante de la réaction est la chimisorption des molécules d'oxygène (domaines I et II) ou des atomes d'oxygène (domaines III et IV) sur la surface de l'échantillon.

Les modifications de la loi cinétique lorsqu'on passe du domaine I au domaine IV peuvent être reliées aux changements correspondants de constitution de la pellicule d'oxyde. Dans le domaine I apparaissent des plissements ([1]), le nombre de grains intéressés par ce phénomène augmentant avec la durée d'oxydation. Après quoi se forme un très mince film

superficiel de zircone primaire (qui empêche la différenciation des grains du zirconium en lumière polarisée) et presque simultanément des germes aciculaires de zircone secondaire sur celui-ci, en général d'abord aux joints de grains du métal, puis au sein de ceux-ci (domaine II). Finalement des germes se rejoignent (domaines III) et la couche continue d'oxyde acquiert progressivement un caractère protecteur (domaine IV).

Considérons maintenant la cinétique de l'oxydation aux autres températures explorées (*fig.* 2 et 3). Une étude poussée des courbes de ces figures nous a permis d'établir qu'à 830°C la succession des lois traduisant cette



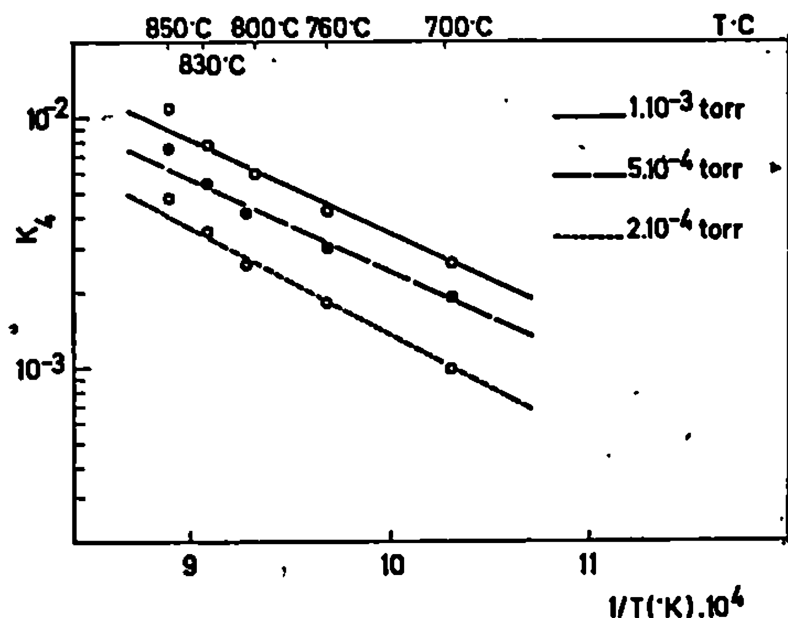


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Courbes cinétiques de réaction du zirconium avec l'oxygène sous les pressions de 2.10^{-4}, 5.10^{-4} et 1.10^{-3} torr à 700 et 760°C.

Fig. 4. — Influence de la température, dans la représentation d'Arrhénius, sur la constante d'oxydation K_4 correspondant à l'étape IV de la réaction effectuée sous les trois pressions d'oxygène successives, 2.10^{-4}, 5.10^{-4} et 1.10^{-3} torr.

cinétique est très analogue à celle que nous venons de préciser pour 850°C. Par contre, au-dessous de 830°C la situation est nettement différente, puisqu'on n'observe plus que la succession de deux lois : la première traduite sensiblement par l'équation $\Delta m^{1,2} = K_5 t$ [5] correspond à l'ensemble des domaines I, II et III précédents. La seconde d'équation $\Delta m^{1,45} = K_6 t$ [6] dont l'exposant n est sensiblement le même que celui qui figure dans la formule [4], relative à l'intervalle de températures 830-850°C, correspond au domaine IV observé dans celui-ci. La fusion des trois premières lois [1], [2] et [3] en une seule, doit se rattacher au fait qu'au-dessous de 830°C il y a pratiquement, dès le début de la réaction, apparition simultanée sur la surface de l'échantillon de plissements, de zircone primaire et même d'aiguilles isolées de zircone secondaire, ce qui fait que dans ces conditions

la cinétique observée traduit l'évolution de l'ensemble de ces trois phénomènes qui deviennent pour cette raison indiscernables gravimétriquement. Nous pensons que la cause profonde de cette particularité est le fait que la proportion d'oxygène diffusant dans le zirconium par rapport à l'oxygène total fixée par l'échantillon doit être à 800°C et au-dessous beaucoup plus faible qu'à 830 et 850°C, ce qui conduit très rapidement à une saturation du métal en surface, à laquelle correspond l'instauration des trois phénomènes morphologiques mentionnés. Quant à la loi [6] elle doit correspondre comme la loi [4] relative à l'intervalle 830-850°C, à l'établissement du caractère protecteur du film d'oxyde, mais dans le cas présent à l'inverse du précédent, celui-ci n'est pas constitué par de la zircone bien cristallisée résultant de la jonction des germes aciculaires.

La variation de la constante de réaction K_4 ($mg^n.cm^{-2n}.mn^{-1}$) — l'exposant n croissant de 1,32 à 1,65 quand la température augmente de 700 à 855°C — en fonction de la température et de la pression p_{O_2}, correspondant par conséquent aux tronçons CD des courbes cinétiques (*fig.* 1) qui ont l'avantage d'être les plus reproductibles et de s'observer nettement même aux conditions extrêmes d'expérience, a été indiquée sur la figure 4 dans la représentation d'Arrhénius. On peut y constater que les points expérimentaux sont sensiblement alignés aux trois pressions explorées, ce qui permet de caractériser le processus d'oxydation relatif aux domaines IV par une énergie d'activation sensiblement égale, quelle que soit la pression, à 18 kcal/mole; cette valeur étant nettement plus faible que celles correspondant à la diffusion de l'oxygène dans les réseaux du zirconium et de la zircone sous-stœchiométrique qui sont respectivement voisines de 50 kcal/mole (4) (5) et de 33 kcal/mole (5) (6) dans le domaine des températures que nous avons exploré (4). La corrélation que nous avons établie entre p_{O_2} et la constante de réaction K avait déjà montré que l'étape limitante de l'oxydation dans le domaine IV était la chimisorption des atomes d'oxygène sur la surface de l'échantillon, plus précisément du film d'oxyde. La faible valeur de l'énergie d'activation trouvée semble être en accord avec une telle conclusion.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) J. Païdassi et J. Nierlich, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1085.

(2) J. Levitan, J. E. Draley et C. J. Van Drunen, Rapport A. N. L.-7272, Argonne National Laboratory, septembre 1966.

(3) J. Levitan, J. E. Draley et C. J. Van Drunen, *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Science*, 114, 1967, p. 1086.

(4) G. Béranger et P. Lacombe, *J. Nucl. Mat.*, 2, 1965, p. 191.

(5) J. Debuigne, *Métaux, Corrosion, Industries*, n° 499, Mars 1967, p. 186.

(6) D. L. Douglass, *Corrosion of Reactor Materials*, Vol. 2, *International Atomic Energy Agency*, Vienne, 1962, p. 223.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,
Section de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,
B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre le volume molaire d'excès des solutions et leur compressibilité. Cas d'un corps polaire dissous dans un solvant apolaire.* Note (*) de MM. **Jean Barriol** et **Pierre Boule**, présentée par M. Georges Champetier.

Les volumes d'excès lors de la dissolution d'un liquide polaire dans un solvant apolaire sont attribués à la diminution d'énergie électrostatique. Un calcul permet l'évaluation des écarts de volume à partir de la compressibilité des liquides.

Principe. — Le volume d'excès dû à la dissolution d'un liquide organique polaire dans un solvant apolaire a été attribué, soit aux interactions dipôle-dipôle [1] ou π-π [2], soit aux liaisons hydrogène [[3], [4]]. Ici nous ne considérons que le cas des interactions dipôle-dipôle. Nous interprétons les volumes d'excès observés en dissolvant un corps polaire (non autoassocié) dans l'hexane, le cyclohexane ou l'heptane en considérant la compression du liquide sous l'action des forces électrostatiques internes. (Le calcul détaillé sera publié prochainement au *Journal de Chimie Physique.*)

Le volume occupé par une molécule résulte de l'équilibre entre les forces d'interaction de cette molécule avec le reste du milieu et des forces de répulsion.

Nous prenons une énergie de la forme

$$u = A\left(\frac{V_0}{V}\right)^r - \frac{BV_0}{V} \qquad (r = 3 \text{ ou } 4),$$

V_0 et V étant les volumes molaires du liquide polaire pur et dissous.

Le terme attractif représente l'ensemble des contributions de Keesom, Debye et London.

Pour un mélange de n_1 moles de corps polaire avec n_2 moles de solvant apolaire l'analyse de l'énergie électrostatique et des forces de dispersion permet d'écrire

$$U = n_1 A_1\left(\frac{V_{01}}{V_1}\right)^r + n_2 A_2\left(\frac{V_{02}}{V_2}\right)^r - n_1\left(N_1 B_{11}\frac{V_{01}}{V_1} + N_2 B_{21}\frac{V_{02}}{V_2}\right) - n_2\left(N_1 B_{12}\frac{V_{01}}{V_1} + N_2 B_{22}\frac{V_{02}}{V_2}\right),$$

N_1 et N_2 étant les nombres de moles par unité de volume des constituants 1 et 2.

Les conditions d'équilibre sont :

$$\frac{\partial U}{\partial V_1} = \frac{\partial U}{\partial V_2} = 0.$$

D'autre part :

$$N_1 V_1 + N_2 V_2 = 1 \qquad \text{et} \qquad \frac{N_1}{N_2} = \frac{n_1}{n_2}.$$

On en déduit par dérivation :

$$\frac{\partial N_1}{\partial V_1} = -N_1^2 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial N_2}{\partial V_1} = -N_1 N_2.$$

Les deux conditions deviennent

$$r A_1 \frac{V_{01}^r}{V_1^{r+1}} = (N_1 B_{11} + N_2 B_{12})(1 + N_1 V_1)\frac{V_{01}}{V_1^2} + N_2 (N_1 B_{21} + N_2 B_{22})\frac{V_{02}}{V_2},$$

$$r A_2 \frac{V_{02}^r}{V_2^{r+1}} = (N_2 B_{22} + N_1 B_{21})(1 + N_2 V_2)\frac{V_{02}}{V_2^2} + N_1 (N_2 B_{12} + N_1 B_{11})\frac{V_{01}}{V_1}.$$

Pour le liquide polaire pur :

$$V_1 = V_{01}, \qquad N_1 = N_{01}, \qquad n_2 = N_2 = 0.$$

Donc

$$r A_1 = 2 N_{01} B_{11}^0.$$

Pour simplifier les calculs nous traitons le cas particulier des volumes partiels égaux, $N_1 V_1 = N_2 V_2 = 1/2$:

$$2 r N_1 A_1 \left(\frac{V_{01}}{V_1}\right)^r = 3 N_1 (N_1 B_{11} + N_2 B_{12})\frac{V_{01}}{V_1} + N_2 (N_1 B_{21} + N_2 B_{22})\frac{V_{02}}{V_2},$$

$$2 r N_2 A_2 \left(\frac{V_{02}}{V_2}\right)^r = 3 N_2 (N_2 B_{22} + N_1 B_{21})\frac{V_{01}}{V_1} + N_1 (N_2 B_{12} + N_1 B_{11})\frac{V_{01}}{V_1},$$

$$r\left[N_1 A_1 \left(\frac{V_{01}}{V_1}\right)^r + N_2 A_2 \left(\frac{V_{02}}{V_2}\right)^r\right] = 2 W,$$

W étant le terme attractif de l'énergie d'interaction.

Soit W_0 sa valeur avant mélange.

$$W_0 - W = \left(N_1 A_1 \frac{\Delta V_1}{V_{01}} + N_2 A_2 \frac{\Delta V_2}{V_{02}}\right)\frac{r^2}{2}$$

ΔV_1 et ΔV_2 représentant les volumes d'excès par unité de volume. Pour l'un des constituants purs, soit 1, on a

$$\text{(I)} \qquad \frac{1}{\beta_1} = \frac{V_{01}}{N_{01}}\left(\frac{\partial^2 U_{01}}{\partial V_1^2}\right)_T = \frac{V_{01}}{N_{01}}\frac{N_{01}}{V_{01}^2} A_1 r (r-2) = \frac{A_1 r (r-2)}{V_{01}}.$$

Les coefficients de compressibilité β_1 et β_2 des deux constituants sont toujours du même ordre de grandeur et nous faisons l'approximation de

les prendre égaux, ce qui implique $A_1/V_{01} = A_2/V_{02}$ en adoptant la même valeur de l'exposant r pour les deux constituants. Il vient alors

$$\text{(II)} \qquad 2(W_0 - W) = r^2 \frac{A_1}{V_{01}}(N_1 \Delta V_1 + N_2 \Delta V_2) = r^2 \frac{A_1}{V_{01}} \Delta V,$$

ΔV étant le volume d'excès, rapporté à l'unité de volume de mélange. La comparaison de (I) et (II) conduit à

$$\text{(III)} \qquad \Delta V = \frac{2(r-2)}{r} \beta (W_0 - W).$$

Nous faisons l'hypothèse que les forces de dispersion sont les mêmes dans le mélange et dans les corps purs, et que $W_0 - W$ peut s'évaluer en tenant compte exclusivement de la contribution électrostatique. Soit

$$W = \frac{N_1 \mathcal{N}}{2} \frac{\mu_1^2}{a_1^3} \cdot \frac{(\varepsilon - 1)(n^2 + 2)}{3(2\varepsilon + n^2)},$$

$\mathcal{N}$, nombre d'Avogadro;
a_1, rayon de la cavité d'Onsager; $1/a_1^3 = 4\pi N_1 \mathcal{N}/3$;
μ_1, moment dipolaire.

Posons

$$A = \frac{(\varepsilon - 1)(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2}, \qquad \Delta V \simeq \frac{2(r-2)}{r} \frac{4\pi \mathcal{N}^2 \mu_1^2 \beta}{18 V_{01}^2} (A_0 - A).$$

APPLICATION :

TABLEAU.

Comparaison des volumes d'excès expérimentaux avec les valeurs calculées à partir de $r = 3$ et $r = 4$.

Mélanges.	θ (°C).	β_1 (10⁻¹⁰ C. G. S.).	β_2 (10⁻¹⁰ C. G. S.).	μ_1 (D).	$\frac{\Delta V}{V}$ calculé (%). $r = 4$.	$\frac{\Delta V}{V}$ calculé (%). $r = 3$.	$\frac{\Delta V}{V}$ mesuré (%).
Acétone-hexane	6	1,128 (a)	1,376 (a)	3,0 (b)	0,912	0,608	0,86 (c)
	30	1,380 (a)	1,606 (a)	3,0 (b)	1,14	0,76	1,04 (c)
Éther éthylique-heptane	24	1,942 (a)	1,414 (a)	1,44 (d)	0,20	0,13	0,31 (d)
Iodure d'éthyle-heptane	20	0,982 (a)	1,374 (a)	1,69 (b)	0,42	0,28	0,40 (c)
Tétrahydrofuranne-heptane	20	1,4	1,374 (a)	1,75 (d)	0,45	0,30	0,25 (d)
Trichloroéthylène-heptane	25	0,857 (a)	1,424 (a)	0,90 (d)	0,068	0,045	0,077 (d)

(a) *Handbook of Chemistry and Physics.*
(b) A. L. Mc CLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments.*
(c) TIMMERMANS, *Physico-Chemical Constants of Binary Systems.*
(d) Mesures effectuées au laboratoire.

Conclusion. — Dans l'ensemble l'accord est assez satisfaisant car le calcul nécessite certaines hypothèses et approximations : On admet que l'énergie de London ne varie pas lors du mélange et que les phénomènes thermiques sont négligeables. De plus, dans le calcul la compressibilité est supposée la même pour les deux constituants.

Dans le cas où les interactions π-π et les liaisons H n'interviennent pas il semble donc qu'on puisse lier le volume d'excès à la variation d'énergie électrostatique des dipôles.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) J. Roveillo et M. Gomel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 845 et 1655.
(2) W. Wóycicki et K. W. Sadowska, *Bull. Acad. Pol. Se.*, 16, 1968, p. 147 et 329.
(3) W. Wóycicki et K. W. Sadowska, *Bull. Acad. Pol. Se.*, 16, 1968, p. 365.
(4) L. A. K. Staveley et Miss B. Spice, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 406.

(*Laboratoire de Chimie théorique,*
Équipe associée au C. N. R. S., n° 22,
1, *rue Grandville*, 54-*Nancy*, *Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffraction des rayons X par un monocristal liquide de para-azoxyanisole. Distributions cylindriques d'atomes et d'axes de molécules.* Note (*) de MM. **Pierre Delord** et **Jean Falgueirettes**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons calculé des distributions d'atomes, et des distributions d'axes de molécules avec plusieurs hypothèses de structure de la molécule. Il résulte de cette étude que les distributions d'atomes, qui contiennent toute l'information sur les distances moyennes entre molécules, conduisent à des résultats plus sûrs.

On sait qu'on peut considérer un monocristal liquide, comme un milieu à symétrie cylindrique. Il est intéressant de calculer, à partir de la mesure de l'intensité dans le plan équatorial de l'espace réciproque, des fonctions de distribution cylindrique qui pourront fournir des informations intéressantes sur la structure du milieu. Ces fonctions font intervenir des intégrales de Fourier-Bessel et ont été appliquées aux cristaux liquides par B. K. Vainshtein [1].

1. Distributions cylindriques d'atomes. — Les fonctions de distribution $2\pi r\,Z(r)$ des projections des atomes sur le plan équatorial sont données par [1] :

$$2\pi r Z(r) = 2\pi r Z_0 + r\int I(S)\,J_0(Sr)\,S\,dS.$$

La fonction I (S) est reliée à l'intensité diffusée par la relation

$$I(S) = \frac{I^n_{exp}(S) - (f^2_c(S) + I_{cp}(S))}{f^2_c(S)}.$$

Les courbes expérimentales d'intensité ont été déjà publiées [2]. Le calcul des fonctions de distribution pour le P. A. A. à différentes températures, effectué sur ordinateur « I. B. M. 360 », conduit à des résultats sensiblement identiques; ce qui prouve que la température a une influence très faible sur l'environnement d'une molécule donnée, dès que l'on se place nettement en dessous du point de fusion isotrope. Nous ne donnerons que la distribution d'atomes pour le P. A. A. en surfusion à 100°C (*fig.* 1).

2. Distributions d'axes de molécules. — On peut essayer de préciser les distances entre molécules, en éliminant les contributions intramoléculaires des distributions précédentes. Dans ce but, on introduit, à la place de I(S), la fonction

$$(1) \qquad i(S) = \frac{I^n_{exp} - \overline{F^2_M}}{\overline{F}^2_M},$$

$\overline{F_M^2}$ et $\overline{F}_M^2$ sont respectivement la moyenne cylindrique du carré du facteur de structure et le carré de la moyenne de ce facteur.

$$\overline{F_M^2} = \sum_j \sum_k f_j f_k \, J_0(r_{jk} S),$$

$$\overline{F}_M^2 = \sum_l f_l(S) \, J_0(r_l S).$$

On obtiendra alors une distribution cylindrique d'axes de molécules.

$$2\pi r Z_M(r) = 2\pi r Z_0 + r \int i(S) \, J_0(Sr) \, S dS.$$

Il faut noter au préalable que les expressions de $\overline{F_M^2}$ et $\overline{F}_M^2$ supposent la libre rotation de la molécule autour de son axe, donc que la position en azimuth d'une molécule donnée est sans influence sur l'orientation azimuthale de ses voisines.

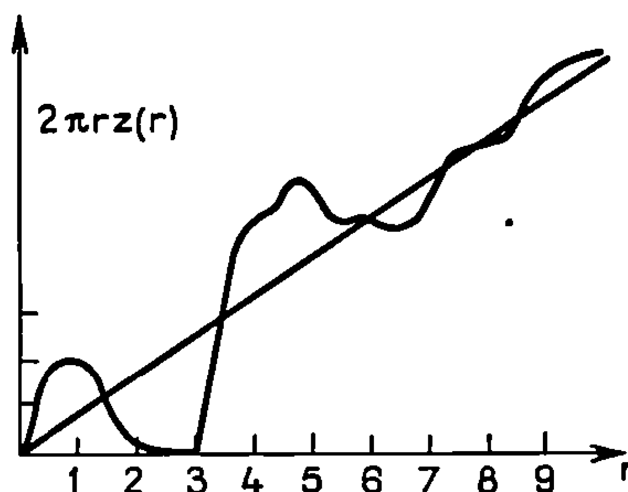


Fig. 1. — Distribution cylindrique d'atomes.

Le calcul des distributions d'axes de molécules nécessite une hypothèse sur la structure de la molécule. Nous nous proposons d'étudier l'influence de l'hypothèse de structure sur les distributions d'axes de molécules ainsi que la validité des résultats obtenus.

Hypothèse I. — Le modèle de structure choisi est un modèle plan; les positions des atomes sont déduites par des notions d'encombrement, de la connaissance des rayons de Van der Waals des atomes.

Le calcul de $\overline{F}_M^2$ nécessite le choix d'une origine; l'origine est placée au milieu de la liaison N—N, l'axe de la molécule est parallèle aux liaisons N—C et C—O.

On peut voir sur la figure 2, $\overline{F_M^2}$, $\overline{F}_M^2$ et l'intensité équatoriale normalisée par comparaison à $\overline{F_M^2}$.

Distribution d'axes.	Position des maximums r (Å).							
S (0,28, 2,88).......	–	4,1	–	–	7	–	–	9,2
S (2,88, 6,32).......	3,1	–	4,5	6	–	7,4	8,8	–
S (0,28, 6,32).......	3,1	–	4,5	6	–	7,4	8,8	–

Pour tenir compte du fait que le modèle est trop rigide, on applique à $i(S)$ un facteur d'agitation thermique de la forme $\exp(-AS^2)$ qui aura pour effet d'atténuer des valeurs lointaines de $i(S)$. Nous donnons

	Position des pics r (Å).				
Distribution d'axes	3,2	4,6	6	7,5	8,9
» d'atomes	3,8	4,7	5,9	7,5	9

la distribution d'axes calculée à partir de la fonction $i(S)\exp(-AS^2)$ [$A = 0{,}36$ de façon que $i(S)$ soit divisé par 1000 pour $S = 4$].

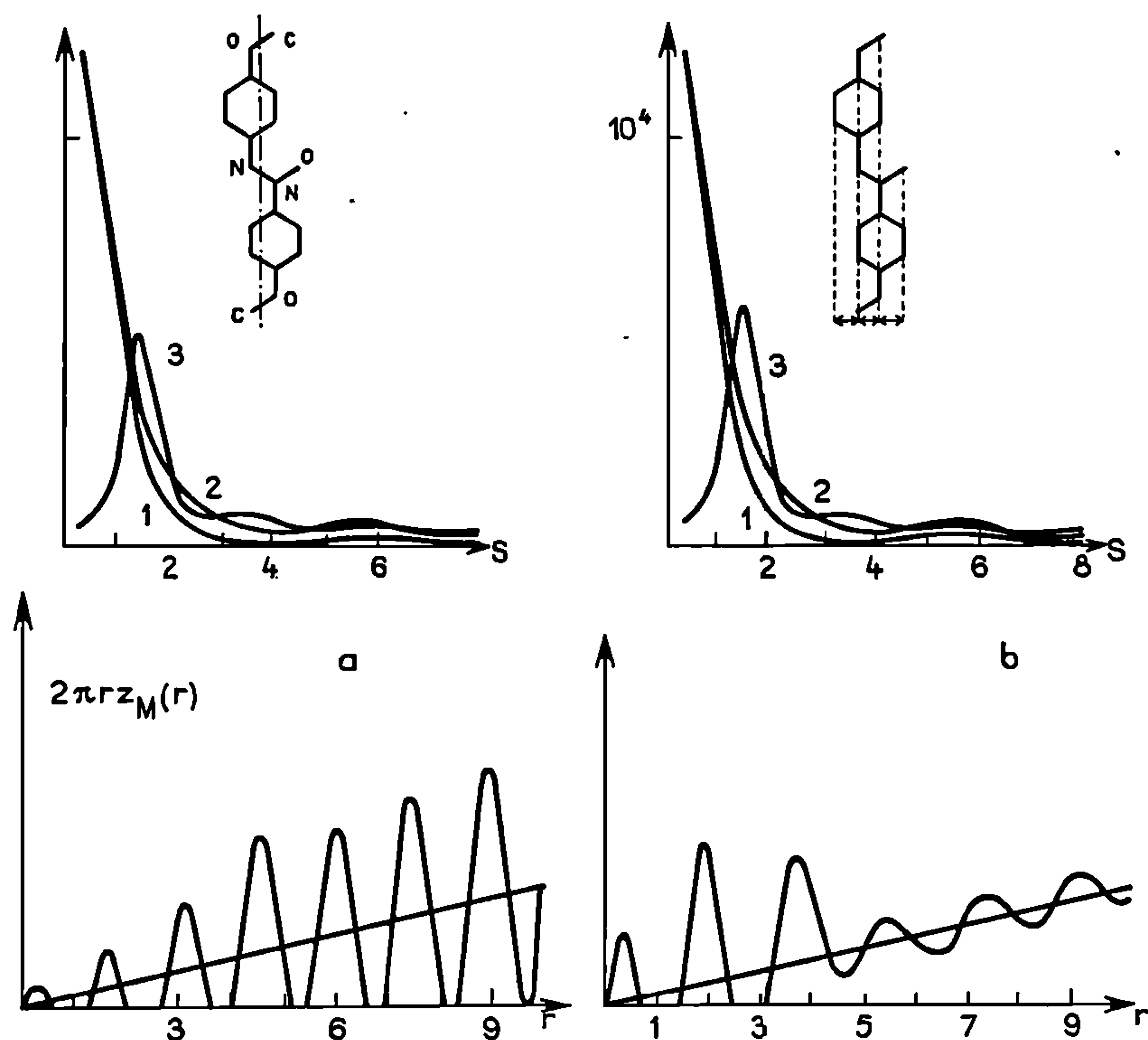


Fig. 2. — Distribution d'axes de molécules.
(*a*) hypothèse I; (*b*) hypothèse II.
1 : $\overline{F}^2$; 2 : $\overline{F^2}$; 3 : I^n_{exp}.

Bien que l'accord soit assez bon, il faut faire des réserves pour les distances inférieures à 6,5 Å.

Hypothèse II. — Cette hypothèse suppose que les centres de tous les atomes se trouvent sur des droites parallèles distantes de 1,2 Å et permet un calcul simplifié de $\overline{F_M^2}$ et $\overline{F}_M^2$. Le calcul conduit à un minimum beaucoup moins marqué de $\overline{F}_M^2$ pour S compris entre 3 et 4.

Le calcul des distributions par contributions successives conduit au résultat suivant :

	Position des pics r (Å).						
S (0,28, 2,76).......	–	–	4,1	–	7,4	–	9,4
S (2,76, 6,40).......	3,6	–	–	5,4	7,4	9	–
S (0,28, 6,40).......	3,8	–	–	5,4	7,4	9,1	–

La comparaison des résultats obtenus avec ces deux hypothèses, montre qu'on ne peut pas considérer comme donnant des distances moyennes entre molécules, les pics des distributions d'axes correspondant à des distances inférieures à 6,5 Å. Seuls les pics correspondant à des distances voisines de 7,5 et 9 Å peuvent être pris en considération. Par contre, le pic à 4,7 Å de la distribution d'atomes, correspond sans équivoque à une distance moyenne entre molécules voisines.

En conclusion, le calcul des distributions d'axes suppose que la molécule est douée de libre rotation, hypothèse qui n'est qu'une première approximation. Les distributions cylindriques d'atomes, sans hypothèse préalable sur la structure de la molécule ont des maximums peu nets à cause des diverses contributions, mais paraissent fournir des informations plus sûres et plus complètes sur la structure du milieu.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) B. K. Vainshtein, *Diffraction of X Rays by chain molecules*, Elsevier, 1966. [Nous avons utilisé les mêmes notations avec $S = 2\pi R = (4\pi/\lambda) \sin \theta$.]

(2) P. Delord et J. Falgueirettes, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1177.

(3) I. G. Chistiakov et V. M. Chaikovkii, *Kristallografiya*, 12, n° 5, septembre-octobre 1967, p. 883-887.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie*
de la Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption de l'hélium à la température ambiante. Allure de l'isotherme dans le cas d'un charbon.* Note (*) de MM. **Bernard Lespinasse, Michel Otterbein, Édouard Brousse, Jean-Baptiste Donnet, Pierre Couderc** et **Eugène Papirer**, présentée par M. Maurice Letort.

A partir des résultats expérimentaux publiés par certains des auteurs, on calcule des courbes intégrales qui donnent l'allure de l'isotherme d'adsorption de l'hélium sur un charbon à la température ambiante.

La détermination des isothermes d'adsorption par les méthodes classiques (volumétrique ou gravimétrique) n'est possible que si les quantités de gaz adsorbé sont mesurables. De ce fait, l'adsorption de l'hélium, pressentie par plusieurs auteurs ([1]), n'a pu être clairement mise en évidence à la température ambiante. Utilisant un appareillage identique à celui décrit par de Boer ([2]), Donnet, Couderc et Papirer [([3]), ([4])] ont démontré récemment que l'hélium s'adsorbe sur les surfaces solides à la température ambiante et que cette adsorption est intimement liée à la texture poreuse des échantillons : en interprétant ces résultats expérimentaux, Lespinasse [([5]), ([6])] a établi une nouvelle méthode pour la détermination des isothermes d'adsorption.

On se propose de donner l'allure de l'isotherme d'adsorption de l'hélium à la température ambiante telle qu'elle peut être déduite des résultats obtenus sur le charbon maigre de Valenciennes ([4]).

1. L'appareil utilisé ([4]) comprend (*fig.* 1) : une enceinte de mesure (A) contenant l'échantillon; un capillaire de section $S = 0{,}76.10^{-2}\,\text{cm}^2$ dans lequel se déplace un piston de mercure dont on peut faire varier la position; un ensemble (B) permettant d'introduire des quantités mesurées de gaz dans (A); un manomètre (M); un ensemble de pompage (R).

Après l'introduction dans (A) de n_t moles de gaz, on fait varier la position du piston. Soit p la pression correspondant à l'abscisse x : en portant graphiquement une quantité analogue ([4]) à $n_t.\text{RT}/p$ en fonction de x, on déduit la valeur de la pente K_c de l'isotherme de compressibilité du gaz à l'équilibre pour la position x_0 du piston. On trace la courbe donnant K_c en fonction de la pression en augmentant n_t.

2. La méthode proposée par Lespinasse [([5]), ([6])] permet de déduire de la courbe $K_c(p)$ l'isotherme d'adsorption $n_a = f(p)$; elle est, en effet, solution d'une équation différentielle du premier ordre qui prend la forme simple

$$K(p) = \frac{1 + \dfrac{\text{RT}}{V_0 - V_{E_1}} \dfrac{n_a}{p}}{1 + \dfrac{\text{RT}}{V_0 - V_{E_1}} \dfrac{dn_a}{dp}} \qquad (1)$$

sous réserve que le gaz adsorbable soit parfait et que l'on puisse négliger le volume occupé par les molécules condensées ou adsorbées.

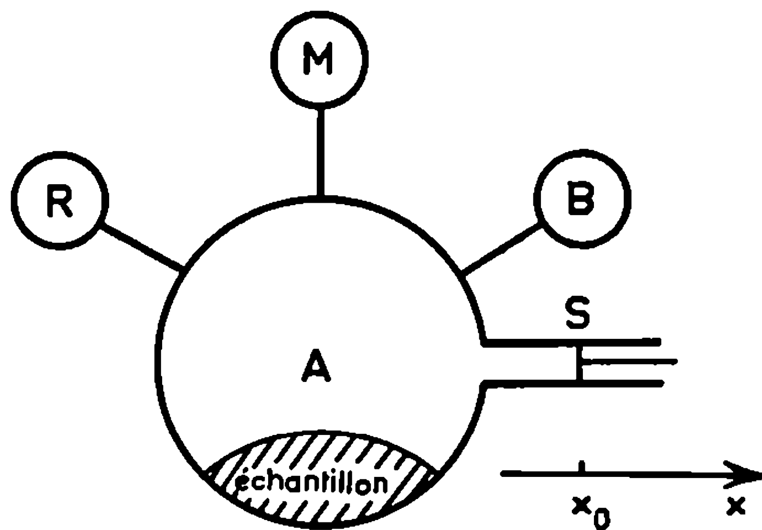


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage.

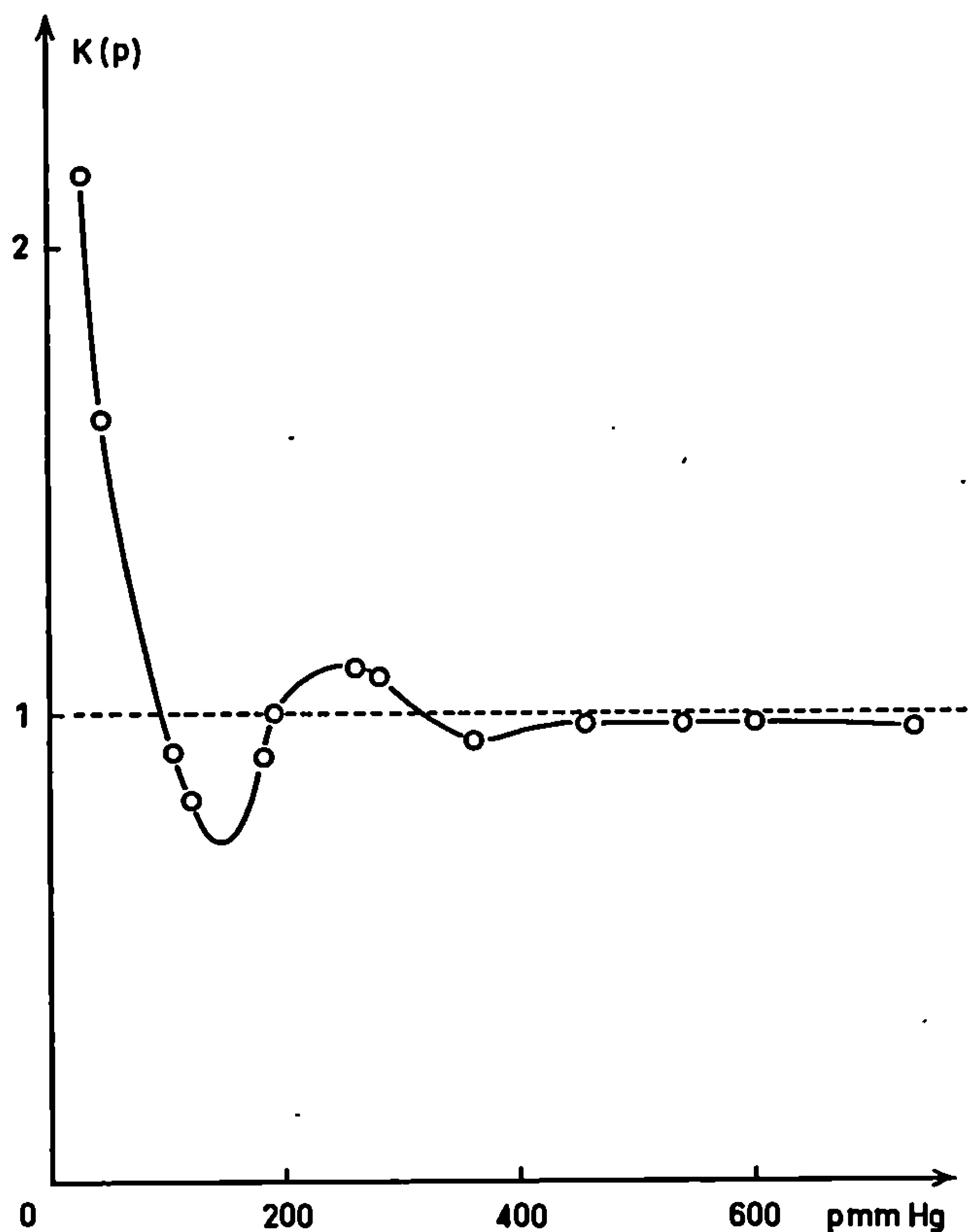


Fig. 2. — Courbe K (p) pour un charbon maigre de Valenciennes.

Dans la relation (1), on a V_0, volume de l'enceinte pour la position x_0 du piston; V_{E_t}, volume de l'échantillon adsorbant; n_a, nombre de moles adsorbées sous la pression p à la température T; R, constante du gaz parfait pour une mole; K(p), pente de l'isotherme de compressibilité définie par la relation

$$K(p) = \left[\frac{d}{dV}\left(\frac{n_t RT}{p}\right)\right]_{V=V_0}.$$

Il est aisé de montrer [7] que K_c [4] est relié à $K(p)$ par

$$K(p) = \frac{K_c}{1,225 S}.$$

La figure 2 donne la fonction $K(p)$ obtenue en interpolant les points expérimentaux à l'aide d'un polynôme de degré 2.

L'intégration de l'équation (1) fournit l'isotherme d'adsorption sous réserve que l'on connaisse une condition à la limite.

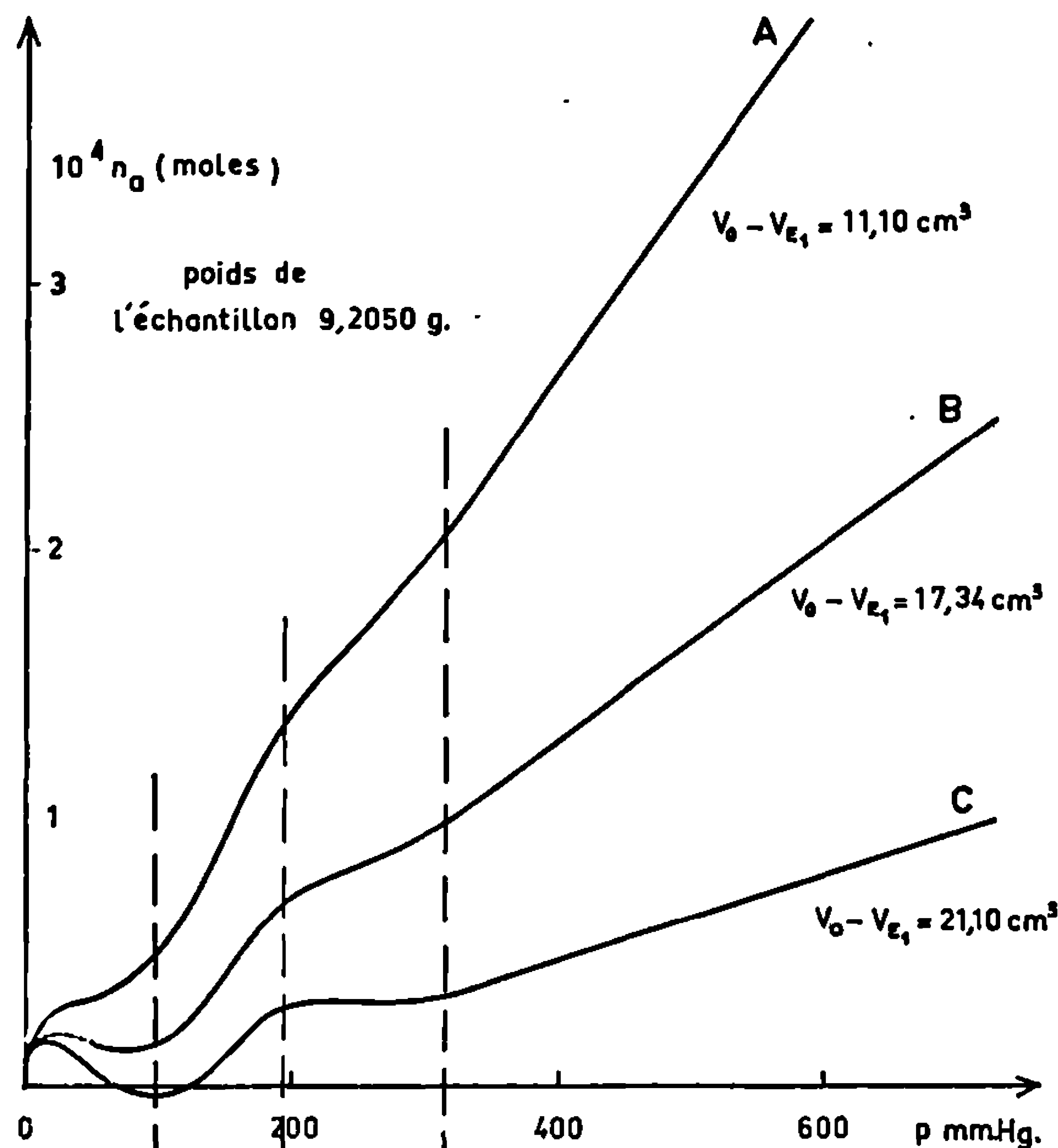


Fig. 3. — Courbes intégrales pour un charbon maigre de Valenciennes.

3. L'obtention d'une condition à la limite est actuellement impossible, le volume V_0 n'ayant pas été mesuré. Pour tourner cette difficulté, nous avons fait choix de conditions d'intégration arbitraires à la pression d'équilibre la plus élevée [7]. Dans ce domaine de pressions, on remarquera que $K(p)$ est sensiblement constant : si K désigne cette valeur, il est aisé de montrer [8] que l'équation (1) admet alors la solution

$$(2) \qquad n_a = \mu p^{\frac{1}{K}} - \frac{p}{RT}(V_0 - V_{E_1}), \qquad \text{c'est-à-dire} \quad n_t = \mu p^{\frac{1}{K}}$$

qui permet de calculer la valeur arbitraire de $V_0 - V_{E_1}$ correspondant à chaque valeur arbitraire de n_a, sous la pression considérée.

4. L'intégration de (1) — il s'agit, en fait, d'une équation plus générale tenant compte du volume occupé par les molécules adsorbées et valable dans le cas des gaz régis par l'équation de Van der Waals [8] — a été effectuée par la méthode de Kutta-Runge en quatrième approximation au moyen d'un programme écrit en Fortran 1130. L'intégration a été

conduite dans le sens des pressions décroissantes à partir de $p = 730$ mm de mercure où l'on a supposé arbitrairement que 1, 2,5 et 5.10^{-4} moles d'hélium sont adsorbées.

Les courbes intégrales représentées sur la figure 3 ne sont donc, en aucune façon, des isothermes d'adsorption; nous pensons, cependant, qu'elles décrivent d'une manière assez précise l'allure de l'isotherme d'adsorption de l'hélium à la température ambiante sur le charbon maigre de Valenciennes. La figure 3 appelle quelques commentaires : 1° l'allure de la courbe intégrale (A) est analogue à celle des isothermes d'adsorption rencontrées dans des cas plus classiques; 2° les courbes B et C obtenues pour des « quantités adsorbées » plus faibles ne peuvent manifestement pas être des isothermes d'adsorption : en effet, leur pente et parfois même la quantité adsorbée sont négatives dans certains domaines de pression; il est probable que cette particularité, observée pour des quantités finales adsorbées qui, dans le cas particulier de l'hélium, ne sont certainement pas faibles, résulte de l'incertitude affectant actuellement les valeurs expérimentales de $K_c(p)$.

(*) Séance du 4 novembre 1968.

(1) *Les Carbones*, 2, Masson, Paris, 1965.
(2) B. C. Lippens, B. G. Linsen et J. H. de Boer, *J. Catalysis*, 3, 1964, p. 32.
(3) J. B. Donnet, P. Couderc et E. Papirer, *Eighth Biennial Conference on Carbon*, Buffalo, 19-23 juin 1967.
(4) J. B. Donnet, P. Couderc et E. Papirer, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1656.
(5) B. Lespinasse, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 359.
(6) B. Lespinasse, *J. Chim. Phys.* (soumis pour publication).
(7) B. Lespinasse, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(*Service de Génie chimique,*
Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein*, 69-*Villeurbanne, Rhône*
et *Laboratoire de Chimie physique,*
École Supérieure de Chimie,
3, *rue Alfred-Werner*, 68-*Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence de la pression et de la température, sur la vitesse de formation et de décomposition du monoammoniacate de bromure de lithium en régime linéaire.* Note (*) de MM. **Rodolphe de Hartoulari** et **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Maurice Letort.

Deux interprétations sont proposées : la première fait apparaître une relation linéaire entre la vitesse de réaction et le potentiel chimique de l'ammoniac, le deuxième montre qu'en décomposition, le processus de dégradation chimique du composé est beaucoup plus lent que la désorption du gaz.

Nous nous proposons, dans cette Note, d'analyser l'influence de la pression P et de la température T sur la vitesse de formation et de décomposition du monoammoniacate de bromure de lithium, dans des conditions expérimentales précisées antérieurement ([1]), où la loi de vitesse, à température et pression constantes, traduit la progression à vitesse constante, d'un interface réactionnel de symétrie sphérique; nous conviendrons de dire qu'il s'agit d'un régime linéaire (transformé dans le cas d'une poudre présentant la symétrie sphérique). Pour éliminer la variation de vitesse expérimentale en cours de réaction, nous ne considérerons que les vitesses instantanées $V_{0,5}$ à un taux d'avancement identique ($\xi = 0,5$).

Résultats expérimentaux. — 1° La variation de $V_{0,5}$ en fonction de P est représentée, pour toutes températures comprises entre 80 et 130°C, par des courbes analogues à celles de la figure 1. Si l'on considère les pressions P'_F et P'_D appelées pressions de vitesse nulle, en formation et en décomposition, obtenues par extrapolation pour $V_{0,5} = 0$ des courbes représentatives de $V_{0,5}$ en fonction de P, on voit qu'à l'intérieur du domaine qu'elles limitent, la variation de $V_{0,5}$ est négligeable. C'est précisément pour les valeurs de P les plus voisines de P_e, pression d'équilibre, que, par suite du ralentissement de la germination, le régime n'est pas rigoureusement linéaire. A l'extérieur de ce même domaine, le régime linéaire se conserve et la variation de $V_{0,5}$ en fonction de P est beaucoup plus importante; dans le cas de la formation, cette dernière est pratiquement linéaire. La différence $P_e - P'_D$ paraît être due, comme le cas se présente dans la décomposition de certains hydrates cristallins, à une diminution de la pression d'équilibre en cours de réaction, provoquée par l'apparition de LiBr sous une forme probablement désordonnée [([2]), ([3])].

2° A partir du réseau de courbes $V_{0,5} = f(P)$ obtenues à chaque température en formation et en décomposition, on détermine les valeurs de P pour lesquelles $V_{0,5}$ atteint une suite de valeurs choisies. Si pour chacune de ces dernières, on reporte les valeurs de P en fonction de T, on obtient deux réseaux de courbes disposées de part et d'autre de la courbe d'équilibre. Les transformées de ces courbes en coordonnées $\log P - 1/T$ sont quasi linéaires (*fig.* 2) (pour $V_{0,5} = 0$ on a reporté les valeurs de P'_F et P'_D).

INTERPRÉTATIONS. — Remarquons tout d'abord que l'énergie d'activation expérimentale au sens d'Arrhénius et calculée à P constante ne peut être formellement définie au voisinage de la température d'équilibre correspondante T_e; en effet, lorsque T tend vers T_e, $V_{0,5}$ tend vers zéro et, par conséquent, son logarithme tend vers $-\infty$.

Comme nous opérons dans des conditions proches de celles de l'équilibre, appliquons l'idée générale de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, c'est-à-dire la proportionnalité des flux de matière aux forces qui les provoquent, dans des conditions de faible déséquilibre. Or si l'on

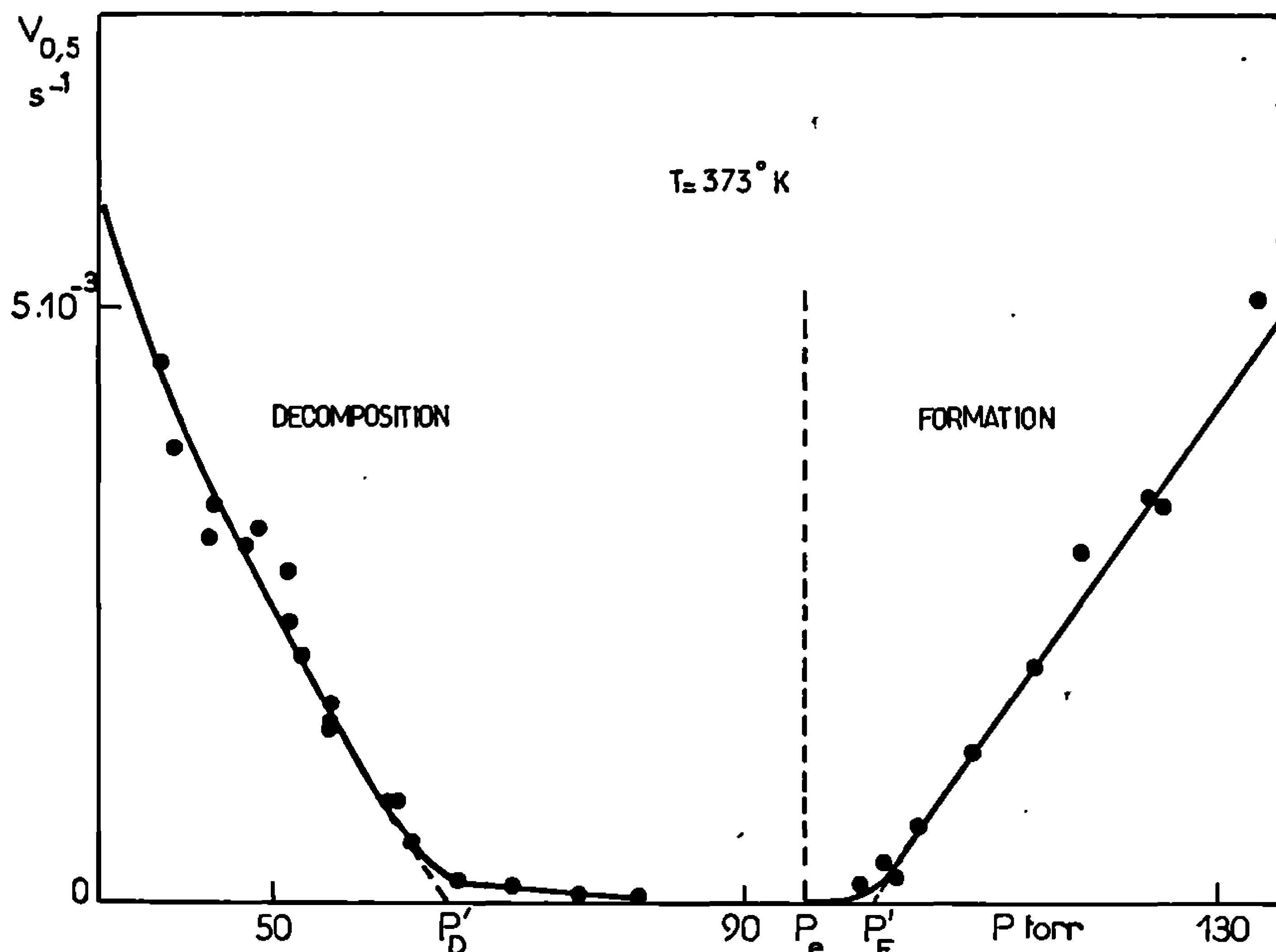


Fig. 1.

ne considère que les états initial et final, on sait que la réaction de formation ou de décomposition de l'ammoniacate se ramène globalement, à un passage de molécules d'ammoniac de l'état gazeux à l'état de constituant d'un réseau cristallin, et *vice versa*. Exprimons donc la force chimique par la différence entre le potentiel chimique de l'ammoniac dans la phase gazeuse μ_g et dans la phase solide μ_s; cela revient à écrire :

(1) $$V_{0,5} = S_{0,5}\frac{dn}{dt} = K(\mu_g - \mu_s),$$

avec $S_{0,5}$, aire de l'interface réactionnel; dn/dt, débit de molécules d'ammoniac par unité d'aire de l'interface; K, constante positive en décomposition, négative en formation; μ_s est égal, à la température T, au potentiel chimique qu'aurait le gaz s'il était à la pression d'équilibre

(2) $$\mu_s = \mu_0 + RT\log_e P_e; \quad \text{d'où} \quad V_{0,5} = KRT(\log_e P - \log_e P_e).$$

A température constante la vitesse doit donc varier linéairement en fonction de $\log_e P$ et, pour de très faibles écarts entre P et P_e la loi se réduit à

$$V_{0,5} = \frac{KRT}{P_e}(P - P_e). \tag{3}$$

Les expressions (2) et (3) représentent parfaitement les variations de $V_{0,5}$ respectivement dans le cas de la décomposition et dans celui de la formation (très faibles écarts entre P, P_e ou P'_F) mais à condition d'y remplacer P_e

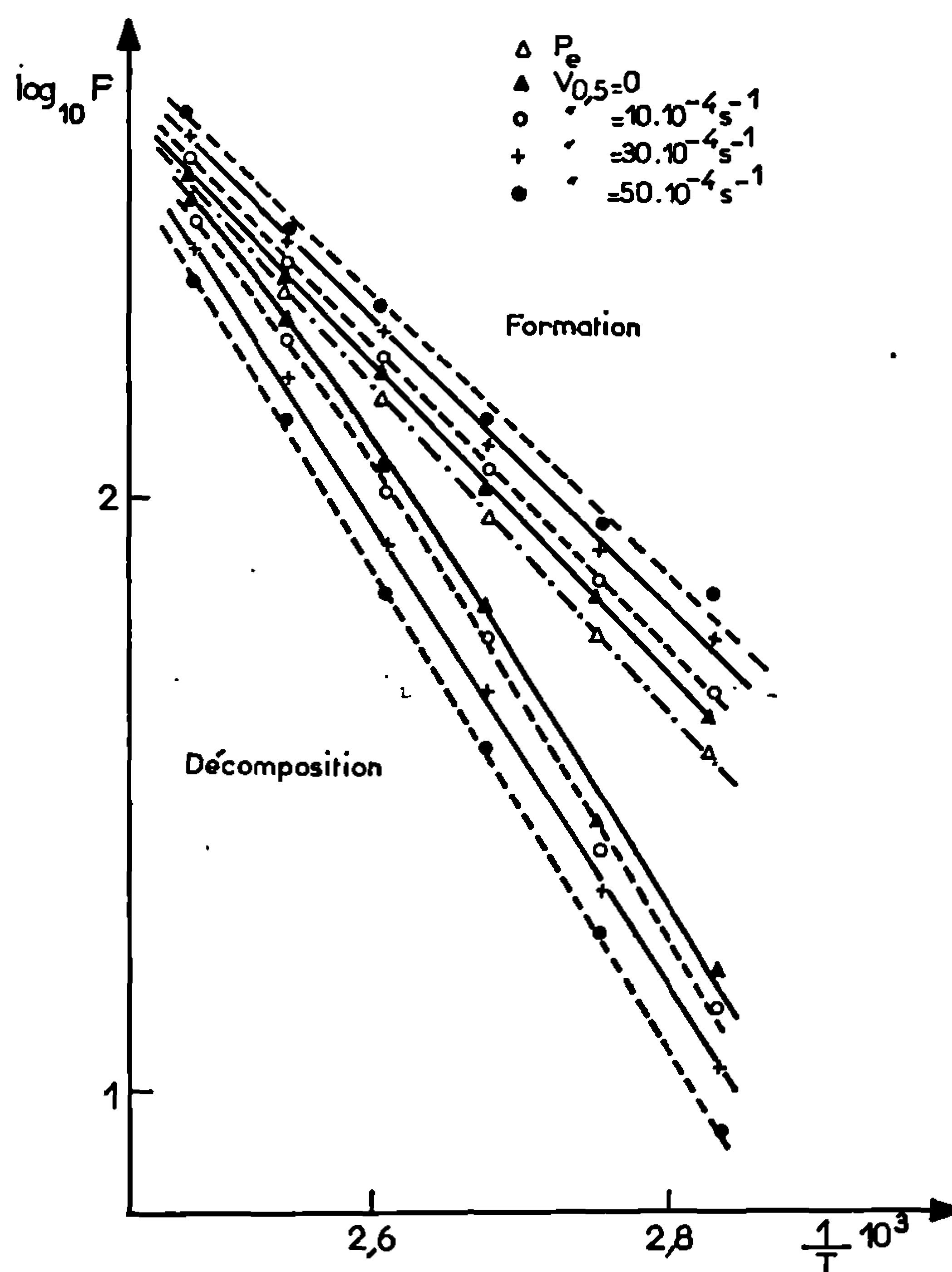


Fig. 2.

par P'_D ou P'_F. Remarquons à ce sujet que plus les conditions sont proches de celles de l'équilibre, plus l'application de la loi de proportionnalité des flux aux forces est facile à justifier mais également plus la germination tend à se ralentir; c'est précisément à l'intérieur du domaine de pression où l'on constate que la vitesse de germination diminue considérablement et où le régime se modifie ($P'_D < P < P'_F$) que les lois précédentes ne sont plus suivies. D'autre part, un calcul simple montre que, par suite de la variation linéaire de $\log_e P'_F$ ou $\log_e P'_D$ en fonction de $1/T$ dans un intervalle de température limité (*fig.* 2) $V_{0,5}$, à pression constante, est une fonction linéaire de T. Des mesures expérimentales de $V_{0,5}$ effectuées dans ces conditions confirment la validité de ce calcul.

D'une façon plus précise et selon les expressions de la vitesse de réaction en fonction de la pression données récemment par P. Barret [4], il est possible théoriquement de distinguer quel processus impose sa vitesse en réaction de décomposition du type linéaire. L'analyse des courbes $V_{0,5} = f(P)$ à T constante permet de supposer que l'extraction de l'ammoniac du réseau de l'ammoniacate est un phénomène plus lent que sa désorption. En effet, si l'on remplace dans la formulation de Barret la pression d'équilibre par la pression de vitesse nulle P'_D, on obtient l'équation linéaire

$$\frac{P'_D - P}{V_{0,5}} = \frac{P'_D}{k'_e s_0 S_{0,5}}(1 + K_a P),$$

avec k'_e, constante de vitesse d'extraction de l'ammoniac du réseau; K_a, constante de l'équation de Langmuir : $\theta = K_a P/(1 + K_a P)$; $s_0 S_{0,5}$, nombre total de sites d'adsorption pour $\xi = 0,5$. On constate dans notre cas, que cette équation s'applique assez bien à toute température. En outre, si l'on exprime la variation de k'_e en fonction de la température par

$$k'_e = k'^0_e \, e^{\frac{E_e}{RT}}$$

(k'^0_e, constante) on obtient un coefficient de température E_e pratiquement nul. En réaction de formation, à partir d'une formulation analogue, il n'est pas possible de déduire des conclusions aussi nettes; cependant il semble que les processus d'adsorption et de réaction interfaciale s'effectuent avec des vitesses voisines.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) R. DE HARTOULARI, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 440.
(2) D. A. YOUNG, *Decomposition of Solids*, Pergamon Press, 1966, p. 77.
(3) R. DE HARTOULARI, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) P. BARRET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 856.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude simultanée des courbes intensité-potentiel et capacité différentielle-potentiel pour une électrode de platine au contact d'un mélange équimoléculaire* $NaNO_3$-KNO_3 *à 250°C. Rôle de traces d'eau.* Note (*) de M. ROGER PINEAUX, présentée par M. Georges Champetier.

Les courbes $i = f(v)$ et $c = f(v)$ sont enregistrées simultanément sur un oscilloscope. Le potentiel est relevé par rapport à une électrode Ag/Ag Cl. L'analyse des courbes révèle l'existence d'un film superficiel pour des potentiels supérieurs à — 0,65 V. La formation d'un autre film à — 0,65 V et sa destruction à + 0,7 V sont étudiées. L'addition d'eau se traduit par l'apparition d'un pic de décharge de l'hydrogène à — 0,5 V. La formation d'un troisième type d'oxyde est mise en évidence.

La comparaison des courbes intensité-potentiel et capacité différentielle-potentiel, permet de mieux comprendre la structure de l'interphase métal-sel fondu et les phénomènes qui s'y produisent.

L'eutectique utilisé est un mélange équimoléculaire $NaNO_3$-KNO_3 fondu à 250°C. L'addition d'eau est effectuée au moyen de cristaux de $NaNO_3$ humides.

On trouvera, dans les notes citées en référence, le mode de préparation de l'électrode monocristalline de platine [1] et l'étude de l'électrode de référence Ag/AgCl [2].

La cellule de mesure est en verre « pyrex » et comprend deux compartiments séparés par un robinet fermé. Ce robinet assure le contact électrique entre le compartiment de mesure et le compartiment contenant l'électrode de référence, mais il empêche la diffusion des ions Ag^+ et Cl^- vers le bain étudié.

L'électrode Ag/AgCl séparée de l'électrolyte par une membrane de verre n'a pu être adoptée car l'impédance de la membrane est encore trop élevée à 250°C.

Dans le compartiment d'étude plongent : la microélectrode sphérique appliquée sur un embout de « téflon », une grille cylindrique de platine servant de contre-électrode et une arrivée de gaz permettant d'agiter le bain.

Les nitrates sont recristallisés et déshydratés dans une atmosphère d'azote avant d'être employés :

Les courbes $c = f(v)$ et $i = f(v)$ ont été enregistrées simultanément sur un oscilloscope cathodique par la méthode de J. Clavilier [3].

La courbe A (*fig.* 1) a été tracée en milieu anhydre avec une vitesse de balayage de 0,084 V/s entre — 1 et + 1,2 V (par rapport à Ag/Ag Cl). Elle montre qu'il existe un très faible courant résiduel de 20 μA/cm² entre + 0,5 et — 0,5 V. Au-delà de ces deux valeurs, le courant croît lentement jusqu'à — 1 V du côté cathodique et + 1,2 V du côté anodique.

Le domaine de balayage a été choisi pour permettre une observation ultérieure des effets de l'hydratation du bain. La courbe B (*fig.* 1) tracée entre — 0,4 et + 1 V ne présente aucun accident. Aux deux extrémités de la courbe A, au contraire, se produit un début de réaction de l'ion nitrate avec formation de NO_2^- et O^{2-} du côté cathodique et de NO_2 du côté anodique ([4]).

L'apparition de NO_2^- et de NO_2 dans l'électrolyte explique le petit pic de réduction de NO_2 observé à + 0,58 V et une partie de la vallée débutant à + 0,5 V (oxydation de NO_2^-).

Mais l'oxydation ou la réduction de l'ion nitrate aux extrémités du cycle ne rendent pas compte de tous les phénomènes se produisant dans l'interphase. Elles n'expliquent pas, par exemple, le temps mis par la double couche pour atteindre son équilibre à un potentiel donné. Cet état d'équi-

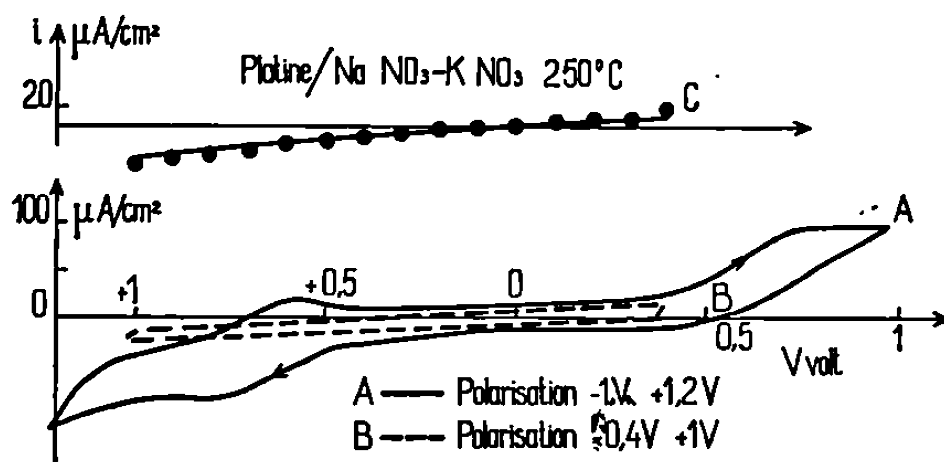


Fig. 1.

libre, observé à l'aide d'un pont d'impédance, est caractérisé par des valeurs constantes de la capacité différentielle et de la résistance à une fréquence donnée.

C'est ainsi que si l'électrode de platine, à laquelle aucun potentiel n'est imposé, est plongée dans un mélange $NaNO_3$, KNO_3 à 250°C, l'équilibre n'est atteint qu'au bout de plusieurs heures (la capacité différentielle varie de 10 % dans la première demi-heure et de 1 % dans les 12 h qui suivent). Comme l'électrolyte est exempt de NO_2 et de NO_2^- (il n'y a aucun accident sur la courbe B, *fig.* 1), ces corps ne peuvent être responsables de l'évolution observée.

Lorsque l'état d'équilibre est atteint et qu'un potentiel quelconque compris entre — 0,5 et + 1,1 V est imposé à l'électrode, le nouvel état d'équilibre est atteint très rapidement. Si, au contraire, l'électrode est polarisée cathodiquement à un potentiel égal ou inférieur à — 0,65 V, le nouvel état d'équilibre est de nouveau très long à atteindre.

La structure prise par l'interphase platine/électrolyte fondu lorsqu'aucun potentiel n'est imposé à l'électrode, est donc la même que la structure existant dans la partie anodique cathodique d'un balayage permanent.

L'étude de la dispersion de la capacité différentielle de la double couche avec la fréquence étudiée par ailleurs ([1]) conduit à penser qu'il existe un

film d'oxyde à la surface du platine. Ce film a été observé à 400°C par Every et Grimsley ([5]). Il s'agit d'un mélange PtO, PtO_2. La forme la plus oxydée du platine PtO_2 est réduite du côté cathodique pour se reformer du côté anodique.

La courbe $c = f(\nu)$ (*fig.* 2) tracée avec une vitesse de 0,086 V/s est caractérisée par l'existence d'un phénomène d'hystérésis, la valeur de la capacité différentielle dans le sens anodique cathodique étant différente de sa valeur dans l'autre sens. Ce phénomène d'hystérésis confirme la différence de composition de l'oxyde superficiel dans les deux sens de balayage. Ce phénomène n'existe plus si le balayage est limité à la zone comprise entre — 0,4 et + 1 V.

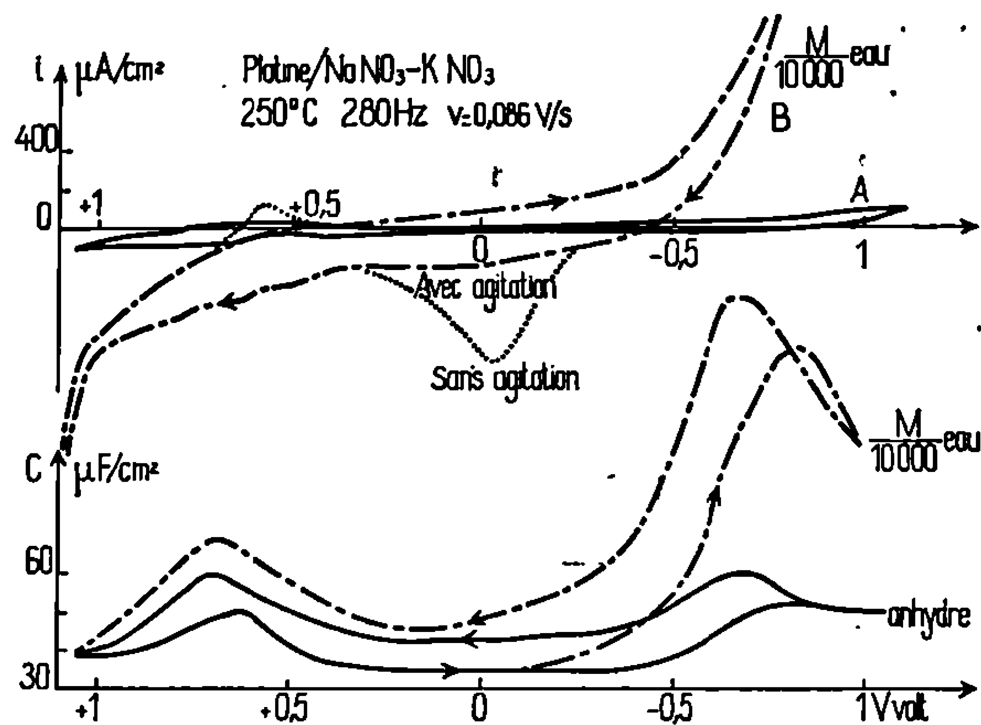


Fig. 2.

Les maximums de capacité différentielle observés à + 0,7 et à — 0,7 V correspondent à la pseudocapacité de destruction des nitrates et de transformation des oxydes superficiels.

L'introduction d'une faible quantité d'eau (M/10 000) dans l'eutectique, se traduit immédiatement par l'apparition d'un pic débutant vers — 0,5 V sur les courbes intensité-potentiel. Il faut attribuer ce pic à la décharge des ions H^+. En effet, une expérience effectuée à 125°C dans un eutectique ternaire $NaNO_3$, $LiNO_3$, KNO_3, montre l'apparition d'un petit pic précédant le grand pic de décharge. A ce petit pic correspond un accident semblable sur la courbe $c = f(\nu)$. Ce phénomène, déjà connu en solution aqueuse à la température ordinaire, est dû à l'adsorption de l'hydrogène sur le platine. Cette adsorption ne se fait plus à 250°C car la température est alors trop élevée.

Il faut remarquer que le pic à — 0,5 V n'existe plus sur l'or. Au pic de décharge des ions H^+ visible sur la courbe $i = f(\nu)$, correspond un pic sur la courbe $c = f(\nu)$. Ce pic doit être attribué à la partie imaginaire de l'impédance faradique due à la décharge de H^+.

Comme l'hydrogène ne se dégage jamais en présence de nitrates, il réagit sur ces ions en donnant de l'eau et des composés oxygénés de l'azote.

En absence d'agitation, ces derniers composés restent au voisinage de l'électrode et sont réoxydés en donnant une vallée à — 0,05 V sur la courbe intensité-potentiel (B, *fig.* 2). Cette vallée disparaît par agitation de l'eutectique à l'aide d'un courant d'argon sec.

Lorsque l'hydrogène se décharge sur l'électrode de platine, il se forme un film superficiel d'un type différent des deux précédents. Ce film est détruit du côté anodique à + 0,7 V en redonnant le film existant en milieu anhydre. En effet, si la capacité différentielle est plus élevée en milieu hydraté qu'en milieu anhydre au cours d'un balayage cathodique anodique, elle est identique dans le sens inverse. D'autre part, si le balayage cathodique est limité à — 0,6 V, la courbe $i = f(v)$ montre une vallée à + 0,7 V. L'agitation est sans influence sur cette vallée, ce qui montre qu'il s'agit bien de l'oxydation d'un composé superficiel. Ce composé se forme pendant la décharge de H^+ car si le balayage est limité à — 0,4 V, le pic de décharge de H^+ et la vallée d'oxydation du film n'apparaissent plus.

La quantité d'électricité mise en jeu correspond à la transformation d'une monocouche. L'épaisseur du film ne peut augmenter à 250°C; en effet, un arrêt cathodique prolongé à — 0,6 V ne modifie pas la vallée de transformation du film à + 0,7 V.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) J. Clavilier et R. Pineaux, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 891.
(2) M. Bonnemay et R. Pineaux, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1774.
(3) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(4) H. S. Swofford et H. A. Laitinen, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 814.
(5) R. L. Every et R. L. Grimsley, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 1965, p. 165.

(*Laboratoire d'Électrolyse,*
C. N. R. S., 1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Élimination de défauts ponctuels par déformation à 78°K, dans l'aluminium pur irradié aux neutrons.* Note (*) de Mme **Colette Dimitrov** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que, dans des échantillons d'aluminium irradiés à 78°K, une faible déformation à la même température entraîne une baisse de résistivité. Ce phénomène correspond à une élimination de défauts d'irradiation produite par le mouvement des dislocations.

Nos travaux sur les défauts réticulaires dans l'aluminium nous ont conduits à étudier l'interaction entre les défauts créés par irradiation et les dislocations introduites par une déformation ultérieure. Nous avons déterminé l'influence de la déformation, d'une part sur la concentration des défauts présents à 78°K dans le métal irradié, d'autre part sur les phénomènes de restauration observés au cours de recuits à des températures supérieures.

Des fils d'aluminium de haute pureté, contenant trois parties par million d'impuretés résiduelles et ayant un diamètre initial de 0,6 mm, ont subi deux traitements successifs :

1° une irradiation à 78°K dans un flux de neutrons rapides à une dose de 3.10^{18} n/cm^2 (neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV) (1);

2° une déformation par compression à la même température, à des taux compris entre 0,3 et 37 %.

Des mesures de résistivité électrique à basse température (20,3°K) ont permis de suivre l'introduction ou l'élimination des défauts réticulaires consécutives aux traitements appliqués.

L'irradiation produit un excès de résistivité compris entre 185 et $193.10^{-9}\,\Omega$.cm, suivant la position de l'échantillon dans le flux de neutrons de la pile. Après compression des échantillons irradiés, on observe une diminution de résistivité dont la valeur relative est portée en fonction du taux de déformation rationnelle $\bar{\varepsilon}$, sur la figure 1. Pour des taux très faibles, il se produit une baisse rapide de résistivité; l'effet est maximal pour $\bar{\varepsilon} = 0{,}03$ et représente environ 6 % de la résistivité de l'échantillon irradié. Au-delà de cette valeur, la baisse de résistivité devient de plus en plus faible et l'on atteint à nouveau la valeur initiale pour un taux de déformation supérieur à 40 %. Cette diminution de résistivité paraît inattendue car dans un métal recuit, non irradié, la déformation crée des dislocations et des défauts ponctuels qui augmentent la résistivité électrique. Le résultat observé implique donc l'élimination, pendant la déformation, d'un certain nombre de défauts déjà présents dans l'aluminium, c'est-à-dire de défauts d'irradiation. La figure 1 traduit la superposition de deux phénomènes : aux faibles taux de déformation, l'annihi-

lation des défauts d'irradiation est prépondérante (partie décroissante de la courbe) tandis que pour des taux supérieurs à 3 %, l'introduction des défauts de déformation devient le processus le plus important (partie croissante de la courbe).

L'effet d'une déformation ($\bar{\varepsilon} = 0,16$) sur la restauration des échantillons irradiés est mise en évidence sur la figure 2. Ces courbes différentielles sont relatives à trois échantillons différents dont deux (*a* et *c*) ont subi un seul des traitements précisés ci-dessus, le dernier (*b*) ayant été irradié puis déformé. Sur la courbe de restauration de cet échantillon, on trouve

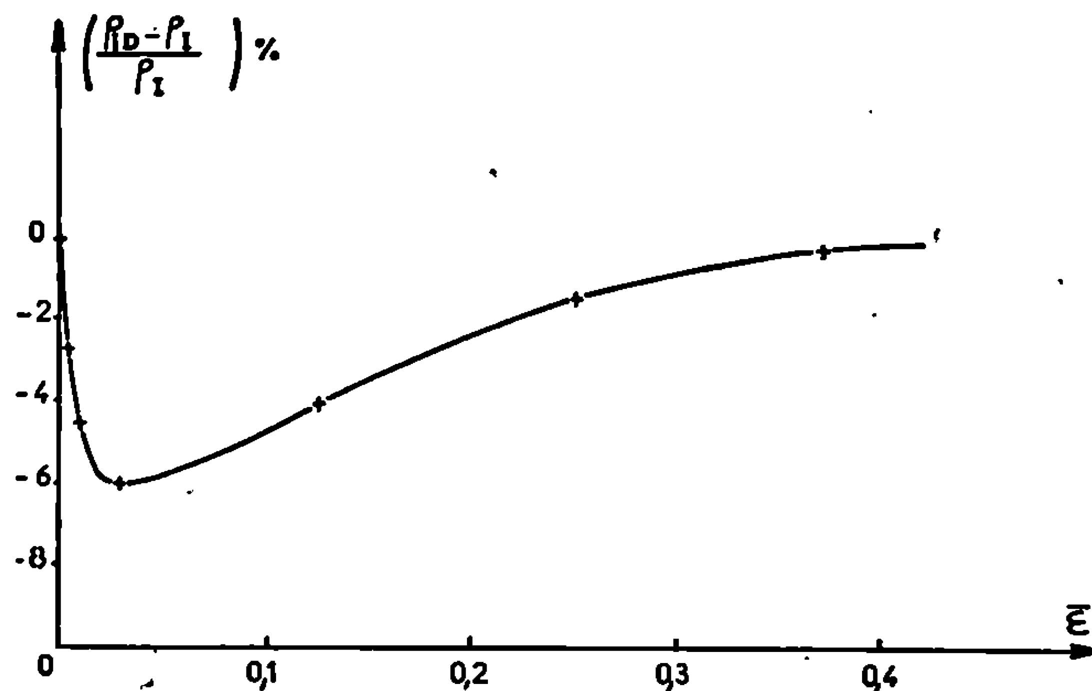


Fig. 1. — Variation relative de la résistivité électrique (mesurée à 20,3°K) des échantillons irradiés, en fonction du taux de déformation à 78°K. (ρ_I, résistivité de l'échantillon irradié; ρ_{ID}, résistivité du même échantillon, après déformation.)

les stades II et III dus à l'élimination des défauts d'irradiation. A ces deux stades se superposent ceux obtenus sur un fil déformé n'ayant pas été préalablement irradié. Aux températures supérieures à 250°K apparaît un stade V correspondant au réarrangement des dislocations ou à la recristallisation du métal; au-dessous de 110°K, on observé une faible restauration due à la disparition de défauts ponctuels introduits par la déformation [2]. L'étude quantitative des courbes de restauration met en évidence, dans l'échantillion irradié et déformé (*b*), une diminution de l'amplitude du stade III qui correspond à la baisse de résistivité observée après déformation. La présence des dislocations modifie peu la cinétique suivant laquelle les défauts d'irradiation s'annihilent dans ce stade. Au cours d'un recuit isotherme, ceux-ci s'éliminent plus lentement que dans un échantillon non déformé et une cinétique d'ordre 2 convient pour environ 49,5 % de la fin du stade (52 % dans les échantillons irradiés). L'énergie d'activation est constante au stade III; sa valeur déterminée par la méthode de Meechan et Brinkman ($0,61 \pm 0,02$ eV) est la même, que l'échantillon irradié ait été ou non déformé.

L'élimination de défauts d'irradiation au cours de la compression à 78°K peut s'interpréter, soit par une recombinaison mutuelle avec des défauts ponctuels introduits par la déformation, soit par l'action des dislocations en mouvement. Nous ne retiendrons pas la première hypothèse car un calcul approché, appliqué au cas des très faibles déformations, montre que la baisse de résistivité observée expérimentalement est au moins vingt fois plus forte que celle qui pourrait être produite par l'annihilation

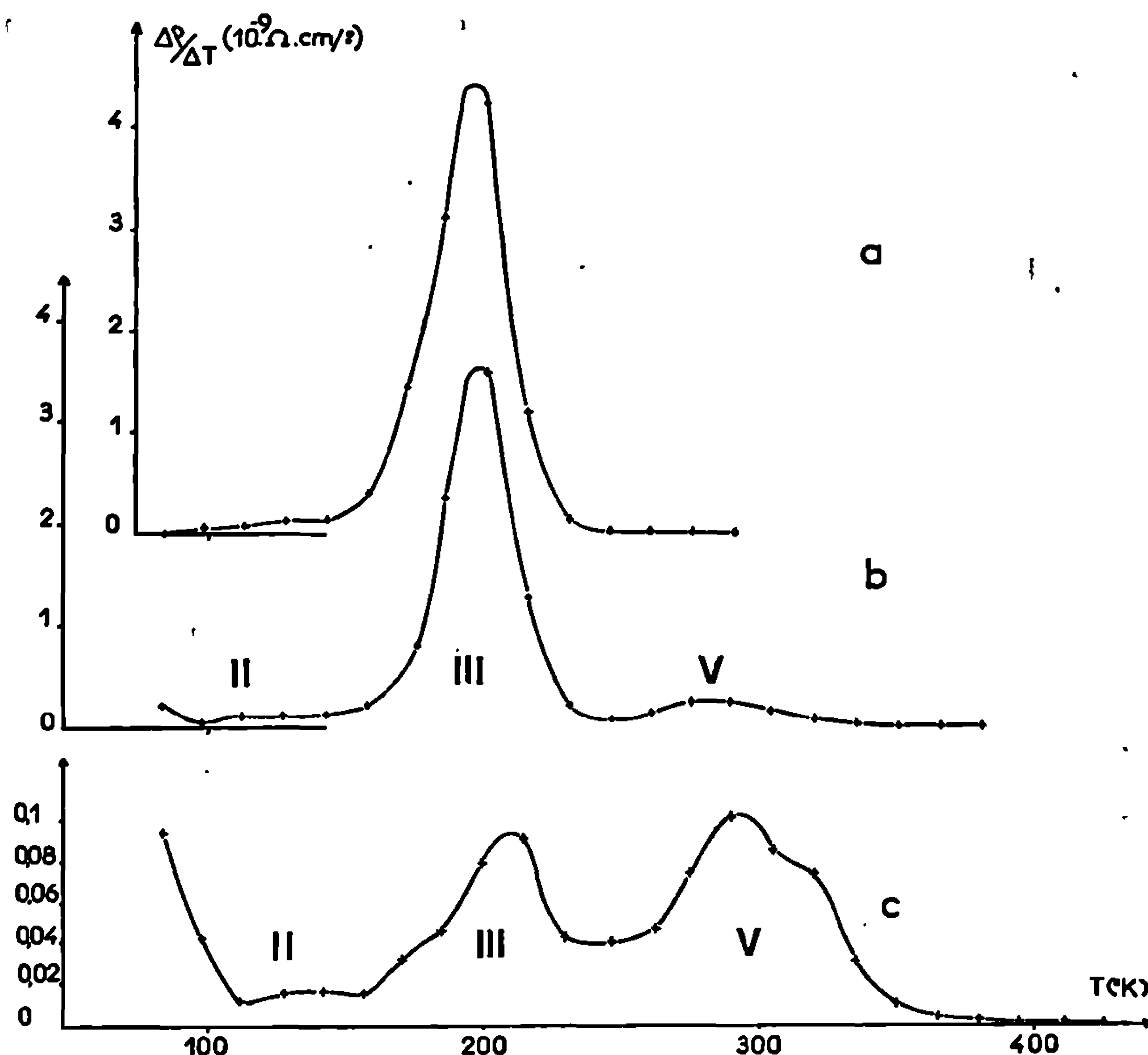


Fig. 2. — Courbes différentielles de restauration de trois échantillons d'aluminium pur : (*a*) irradié à une dose de $2,7.10^{18}$ n/cm²; (*b*) irradié à la même dose et déformé ($\bar{\varepsilon} = 0,16$); (*c*) non irradié, déformé ($\bar{\varepsilon} = 0,13$).

à 78°K des défauts ponctuels de déformation, mobiles à cette température ([3]).

Dans la deuxième hypothèse, on peut envisager différents mécanismes suivant lesquels le mouvement des dislocations entraîne la disparition de défauts d'irradiation :

— *Recombinaison de paires proches sous l'action du champ de contrainte des dislocations.* Nos résultats nous permettent de rejeter cette interprétation. En effet, les paires proches, si elles existent dans l'aluminium irradié à 78°K, devraient s'éliminer au stade II. Or, la baisse de résistivité, mesurée immédiatement après compression, est plus grande que la dimi-

nution de résistivité observée au stade II dans un échantillon irradié non déformé. De plus, la résistivité qui disparaît au cours de la déformation correspond à une diminution de l'amplitude du stade III et non de celle du stade II. Par conséquent, la déformation n'entraîne pas l'élimination de paires proches à 78°K.

— *Absorption de défauts simples, interstitiels ou lacunes, par les lignes de dislocations.* Dans le cas des lacunes, des essais de trempe montrent que ce mécanisme n'est pas très efficace, car la déformation d'échantillons trempés ne produit pas une diminution de résistivité, mais au contraire une augmentation ([4]). On peut penser qu'il en est de même pour les interstitiels.

— *Destruction d'agrégats de défauts*, soit par absorption par une ligne de dislocation, soit par libération de défauts plus simples qui s'éliminent, s'ils sont mobiles à la température de déformation. Le premier mécanisme est valable pour tous les agrégats,.qu'ils soient constitués d'interstitiels ou de lacunes. Le deuxième ne peut être envisagé que pour les interstitiels, les lacunes étant immobiles à 78°K, dans l'aluminium. Il semble que nos résultats puissent être raisonnablement interprétés, en admettant que la déformation à 78°K entraîne la destruction d'agrégats d'interstitiels, libérant ainsi des interstitiels qui s'éliminent à la température de déformation.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

([1]) Les irradiations ont été effectuées dans le Service de Physicochimie et Basses températures du C. E. N. de Grenoble.

([2]) C. Frois, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 1325.

([3]) C. Dimitrov et O. Dimitrov, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 66, 1969 (à paraître).

([4]) M. Wintenberger, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 549.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des propriétés diélectriques des copolymères polyesters insaturés styrolène. Influence de la température.* Note (*) de MM. **Louis Lansac** et **Jean-Claude Rosso**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude porte sur une série de succinofumarates de diéthylène-glycol copolymérisés avec du styrolène. La permittivité et la tangente de l'angle de perte des mélanges copolymérisés et non copolymérisés sont déterminés en fonction de la température et de la fréquence. Les résultats expérimentaux dépendent principalement de l'état physique du copolymère. La loi de Williams Landel et Ferry a pu être vérifiée dans le cas d'un mélange non copolymérisé.

Les composés macromoléculaires étudiés sont des succinofumarates de diéthylène-glycol copolymérisés avec du styrolène, dont le degré de réticulation est réglé en faisant varier la proportion de diacide insaturé dans les chaînes de polyester ([1]). *m* et *s* représentent respectivement dans la suite de l'exposé, la proportion moléculaire de diacide insaturé et de styrolène par rapport à la quantité totale de diacide; dans cette série d'expériences, *s* est constant et égal à 1,2.

Les résultats montrant l'influence de la réticulation sur les propriétés diélectriques ont été publiés dans une Note précédente ([2]).

Les mesures effectuées sur les copolymères ont été réalisées de deux manières : à l'aide d'un condensateur plan circulaire ([2]) et à l'aide d'un condensateur en forme de paraboloïde de révolution dans lequel se fait la copolymérisation ([3]). Les fréquences utilisées varient entre 10^2 et 10^7 Hz et les températures sont comprises entre — 196 et + 100°C. Pour un même produit les résultats obtenus à l'aide des deux cellules sont pratiquement identiques.

L'étude des diagrammes représentant les variations de la permittivité K en fonction de la fréquence *f* pour diverses températures montre qu'une augmentation de température équivaut à une diminution de *m* et *s* [([2]), ([3])]. La figure 1 donne le réseau de courbes obtenu pour $m = 0,2$ et $s = 1,2$.

L'influence de la température apparaît nettement lorsque l'on porte les variations de K en fonction de T pour une fréquence donnée. Le réseau de courbes de la figure 2 correspond au même copolymère que précédemment. La première zone (palier inférieur) est relative à l'état vitreux; la seconde, pour laquelle K varie notablement, à l'état de transition; la troisième (palier supérieur) à l'état d'élasticité caoutchoutique. Les brusques changements de permittivité se font à des températures proches

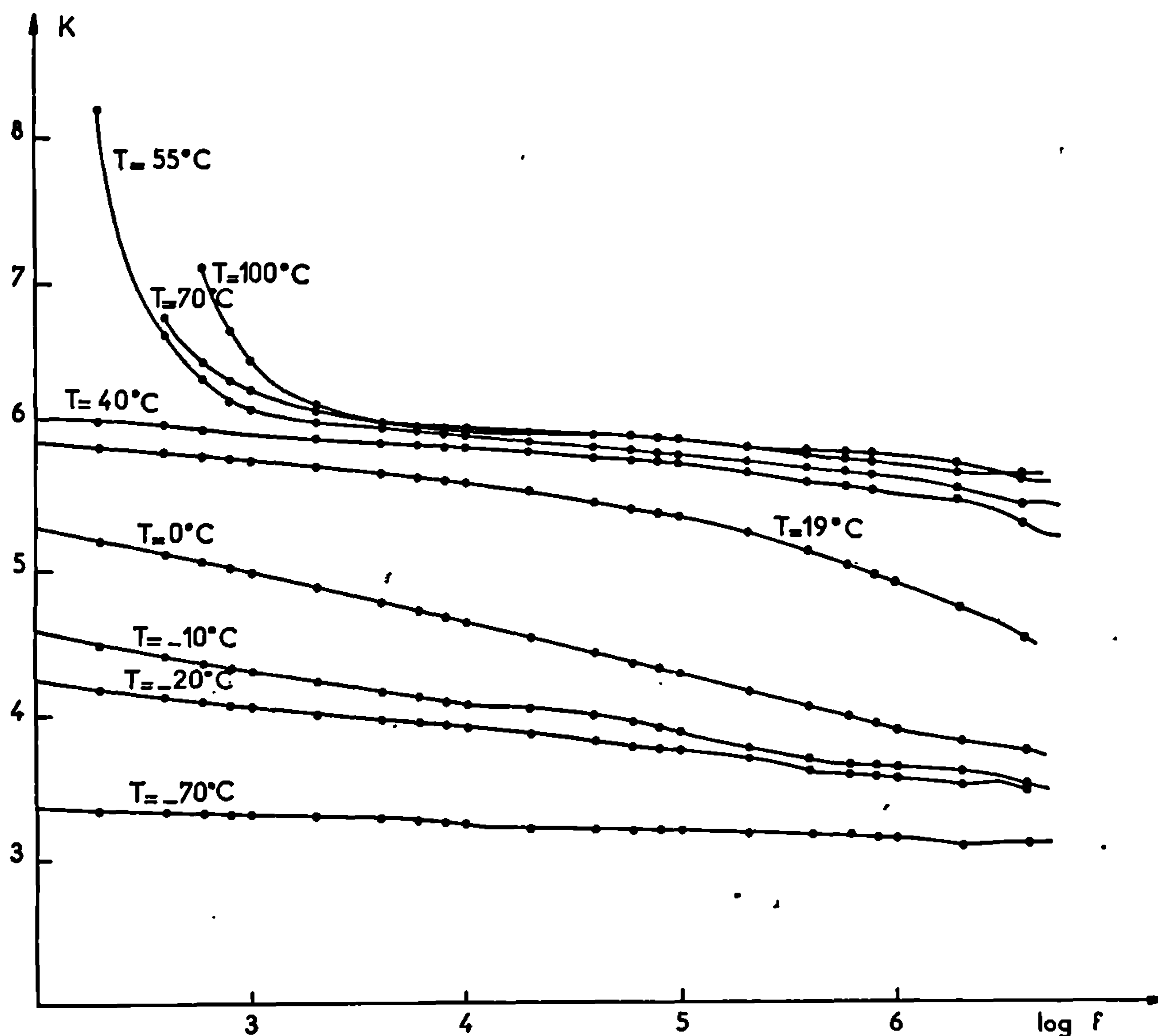


Fig. 1. — Variation de K en fonction de log$f$
pour diverses températures (produits copolymérisés).

de la température de transition vitreuse T_g déterminée par dilatométrie et de la température de transition caoutchoutique T_c déterminée par des mesures de biréfringence mécanique ([4]).

Les variations de K pour $f = 10^{-5}$ Hz du mélange non copolymérisé ($m = 0,2$; $s = 1,2$) ont aussi été reportées sur la figure 2. La cassure de la courbe se produit dans un domaine de température proche de la fusion T_f déterminée par analyse thermique différentielle.

Dans le cas des produits non polymérisés, il est très intéressant de suivre l'évolution du logarithme de la tangente de l'angle de perte (tg δ) en fonction du logarithme de la fréquence pour différentes températures.

La figure 3 représente, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour le mélange $m = 0,2$; $s = 1,2$. Pour les températures supérieures ou égales à la température de fusion les courbes log tgδ en fonction de log$f$ sont superposables par translation [([5]), ([6])] et le facteur de translation log a_T obéit à la règle de Williams Landel et Ferry ([7]) :

$$\log a_T = \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + T - T_0}.$$

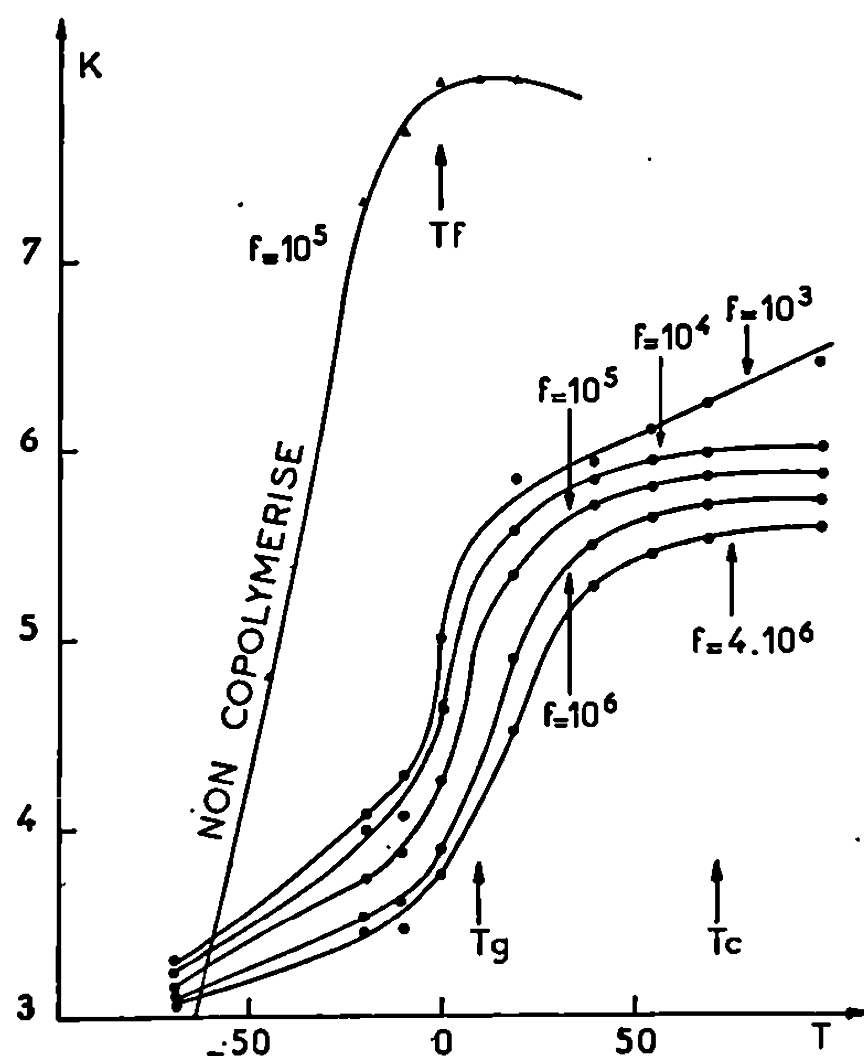


Fig. 2. — Variation de K avec la température pour diverses fréquences (produits copolymérisés et non copolymérisés).

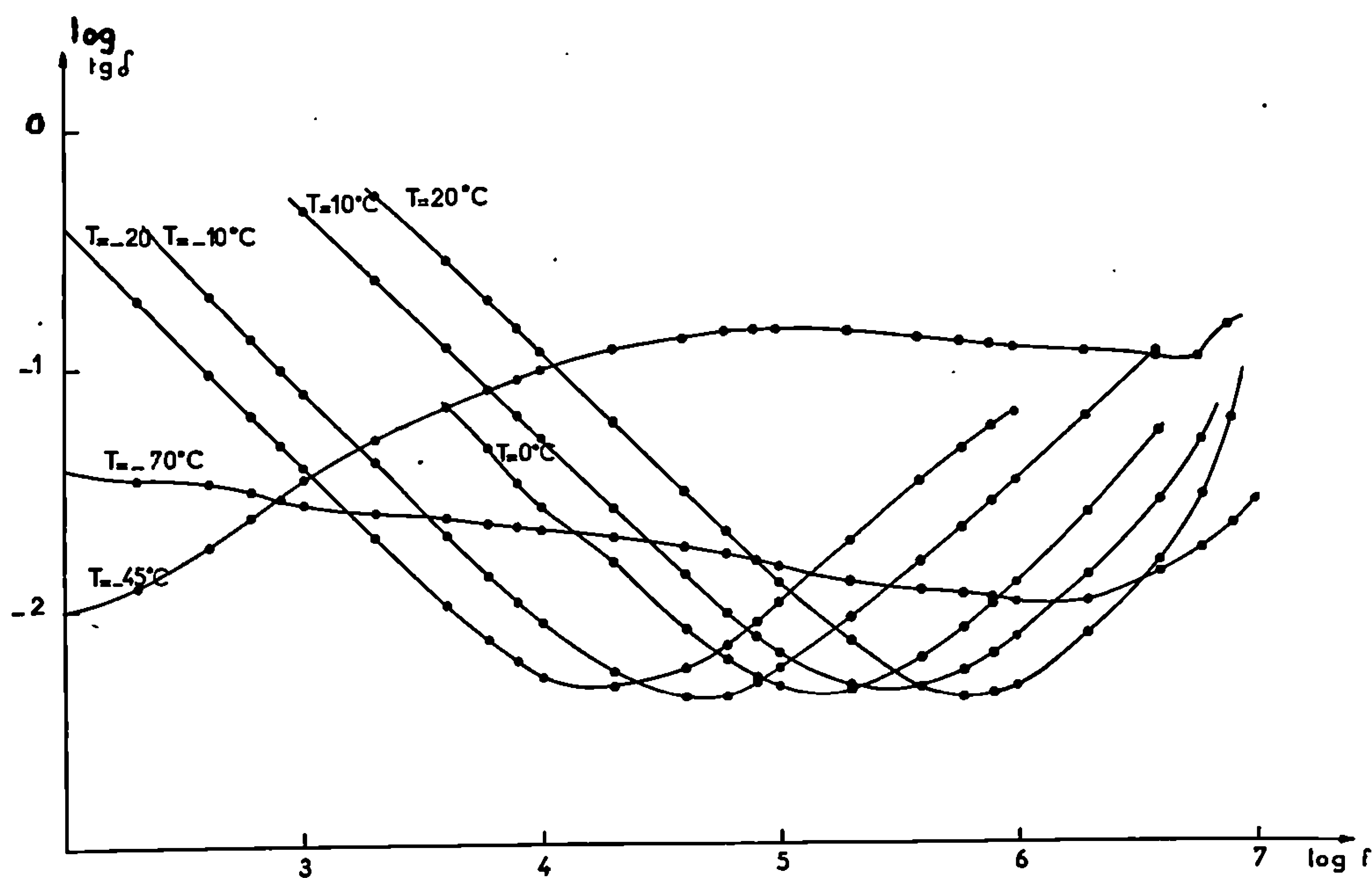


Fig. 3. — Variation de log tg δ en fonction de log f pour diverses températures (produit non copolymérisé).

Lorsque la température de référence T_0 est égale à la température de fusion T_f, C_1 et C_2 sont des constantes respectivement égales à 8,7 et 230.

Ce résultat peut être expliqué d'une part, par le fait que les propriétés viscoélastiques et notamment la viscosité des polymères fondus ou en solution obéissent au principe de superposition fréquence-température [(5), (6), (8)] et que, d'autre part, les propriétés diélectriques dépendent de la viscosité (9) (comme l'avait prévu Debye pour son modèle relatif aux liquides).

La réticulation modifie cette propriété, le principe de superposition ne s'applique plus.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) J. Rosso, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, n° AO 1287, Paris, 1967.

(2) L. Lansac et J. C. Rosso, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 910.

(3) L. Lansac, *Recherche aérospatiale*, 117, 1967, p. 39.

(4) J. C. Rosso et B. Persoz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1649.

(5) J. D. Ferry, *Viscoelastic Propertis of Polymer*, J. Wiley and Sons, New-York, 1961.

(6) Av. Tobolsky, *Propertis and structures of Polymers*, J. Wiley and Sons, New-York, 1960.

(7) M. L. Williams, R. F. Landel et J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3707.

(8) W. Philippoff, *J. Appl. Phys.*, 25, n° 9, 1954, p. 1103.

(9) P. Debye, *Polar Molecules* Dover Publications, New-York, 1929.

(O.N.E.R.A.,
29, *avenue de la Division-Leclerc,* 92-*Châtillon, Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Sur la structure électronique et les propriétés physico-chimiques des différentes formes tautomères de la purine* [1]. Note (*) de

M. **Bernard Pullman**, Mme **Hélène Berthod**, MM. **Ernst D. Bergmann**, **Félix Bergmann**, **Zohar Neiman** et Mme **Hannah Weiler-Feilchenfeld**, présentée par M. Louis de Broglie.

La purine est généralement représentée comme existant dans la forme tautomère qui comporte un proton sur N_9 [forme N(9)H]. Bien que la majorité des composés biologiques dérive effectivement de cette forme, on constate la présence dans les cristaux de la purine de la forme N(7)H [[2], [3]]. Par ailleurs, la synthèse dans les années récentes des dérivés méthylés de la purine avec le substituant fixé sur n'importe lequel des quatre azotes disponibles [[4], [5], [6]] attire l'attention sur les quatre tautomères possibles (*fig.* 1).

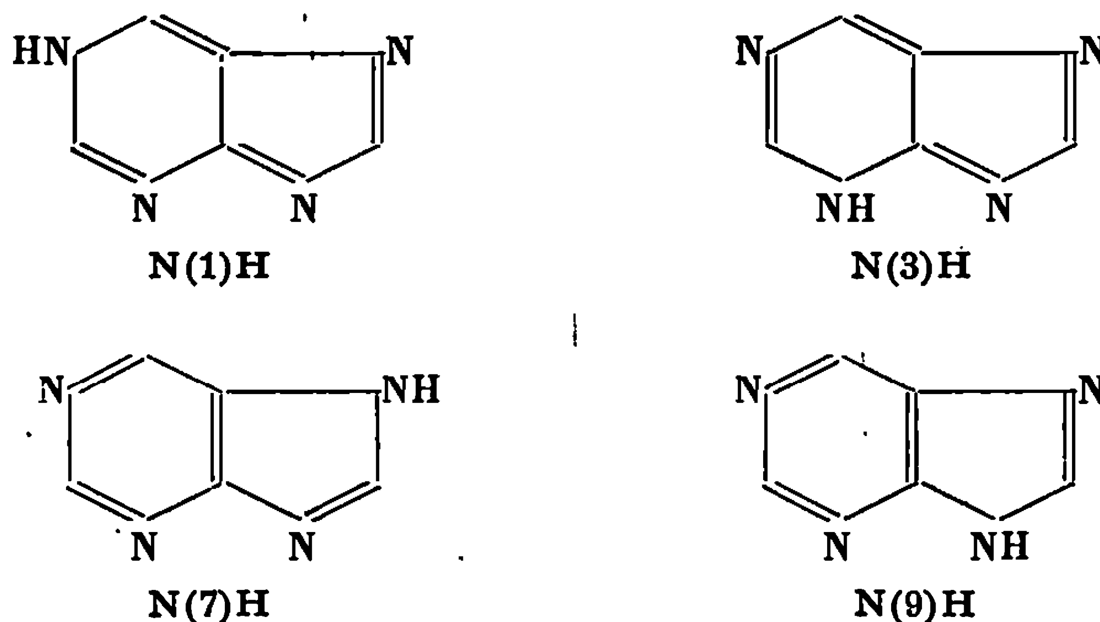


Fig. 1. — Les formes tautomères de la purine.

Nous avons étudié les propriétés électroniques de ces quatre tautomères par deux méthodes de la chimie quantique : 1° une combinaison de l'approximation Pariser-Parr-Pople de la méthode du champ moléculaire self-consistant (avec interaction configurationnelle) pour les électrons π avec le procédé Del Re-Berthod-Pullman pour les électrons σ, selon les détails décrits dans la référence [7] (désignée ici comme méthode PPP-DBP); 2° la méthode CNDO/2 pour le traitement simultané de tous les électrons de valence [8].

Les principaux résultats du calcul sont présentés dans le tableau I.

Les conclusions essentielles que l'on peut tirer de ces résultats et de leur comparaison avec les données expérimentales disponibles sont :

1° Les quatre tautomères devraient avoir un pouvoir donneur d'électrons très semblable. En revanche, les tautomères N(3)H et N(1)H devraient être de meilleurs accepteurs d'électrons que les tautomères N(7)H et N(9)H.

TABLEAU I.

Quelques caractéristiques des tautomères de la purine.

	Méthode PPP-DBP.						Méthode CNDO.				
Forme tauto-mère.	Énergie de la PHOO (eV).	Énergie de la PBOL (eV).	Énergie de la 1re transition (mμ).	([a]) λ_{max} expéri-mentale (mμ).	μ (debyes).	([b]) Angle de μ avec l'axe C_4—C_5.	Énergie de la PHOO (eV).	Énergie de la PBOL (eV).	Énergie moléculaire totale (eV).	μ (debyes).	([b]) Angle de μ avec l'axe C_4—C_5.
N(1)H...	—9,0	0,5	276	275	5,38	241°	—11,0	1,9	—2 310,2	6,75	241°
N(3)H...	—9,2	0,3	279	277	3,37	320	—11,3	1,7	—2 310,4	4,19	320
N(7)H...	—9,1	1,1	262	266,5	5,50	153	—11,9	3,0	—2 312,1	6,08	150
N(9)H...	—9,0	1,2	258	264	3,27	48	—11,5	3,2	—2 312,2	3,75	49

([a]) Dans les dérivés méthylés correspondants.

([b]) Compté dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

2° D'après les résultats de la méthode CNDO, les plus significatifs pour ce problème, les tautomères N (7) H et N (9) H devraient être d'environ 2 eV (40 kcal/mole) plus stables que les tautomères N (1) H et N (3) H.

3° Les tautomères N (1) H et N (3) H devraient être bathochromes d'environ 10 mμ par rapport aux tautomères N (7) H et N (9) H. Cette préduction est très bien vérifiée par le comportement des dérivés N-méthylés correspondants.

4° Les moments dipolaires des dérivés N (1) H et N (7) H (de l'ordre de 5-7 debyes) devraient être nettement plus élevés que ceux des tautomères N (3) H et N (9) H (de l'ordre de 3-4 debyes). Une vérification indirecte de cet état de choses est donnée par la comparaison des moments de quelques dérivés plus complexes que nous venons de déterminer expérimentalement :

Composé.	μ (en debyes), dans le dioxane.
1-méthyl-8-phényl-purine	6,92
3-méthyl-8-phényl-purine	4,37
9-méthyl-8-phényl-purine	4,52
1-méthyl-6-thiométhyl-8-phényl-purine	6,52
3-méthyl-6-thiométhyl-8-phényl-purine	4,85 4,36 (*)
6-thiométhyl-7-méthyl-purine	5,61
6-thiométhyl-9-méthyl-purine	3,01

(*) Dans le benzène.

Un article plus complet présentera les détails de ces recherches théoriques et expérimentales.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) Ce travail a été exécuté dans le cadre de la R. C. P. n° 173 du C. N. R. S.

(2) D. G. WATSON, R. M. SWEET et R. MARSH, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 573.
(3) B. PULLMAN, H. BERTHOD et J. CAILLET, *Theoret. Chim. Acta*, 10, 1968, p. 43.
(4) A. BENDICH, P. J. RUSSELL et J. J. FOX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6073.
(5) L. B. TOWNSEND et R. K. ROBINS, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 990.
(6) L. B. TOWNSEND et R. K. TOBINS, *J. Heterocyclic Chem.*, 3, 1966, p. 241.
(7) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Adv. Quantum Chem.*, 4, 1968, p. 267.
(8) J. A. POPLE et G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 3289.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris,* 5e
et *Départements de Chimie organique et de Pharmacologie*
de l'Université Hébraïque,
Jérusalem, Israël.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Mesures de viscosité et de conductivité dans les solutions hydroalcooliques d'iodure de potassium.* Note (*) de MM. **Gérard Delesalle**, **Pierre Devrainne** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs proposent une interprétation qualitative des variations de viscosité et de conductivité avec la concentration en sel et la fraction molaire d'alcool dans les solutions hydroalcooliques d'iodure de potassium.

La diminution de viscosité de l'eau par dissolution de certains sels (en particulier sels de potassium) est bien connue et on attribue ce phénomène à la destructuration de l'eau.

Il paraissait intéressant d'étudier, dans cette optique, la variation de viscosité produite par un tel électrolyte mais en utilisant un solvant mixte en l'occurence des mélanges eau-éthanol. L'apparition d'un maximum de viscosité en fonction de la fraction molaire d'alcool de ces solvants indique en effet que là aussi des associations moléculaires se produisent; celles-ci peuvent donc être concurrencées par l'interaction ion-solvant.

Nous avons étudié la variation de la viscosité des solutions de KI en fonction de la concentration pour l'eau pure, l'alcool pur, et cinq solvants mixtes dont la fraction molaire en alcool était respectivement : $x = 0{,}0995$, $0{,}188$, $0{,}417$, $0{,}61$ et $0{,}815$.

Les courbes de viscosité en fonction de la racine carrée de la concentration C de KI en mole par litre présentent un minimum si $x < 0{,}61$.

On peut considérer que différents effets peuvent agir sur la viscosité des solutions :

1. Diminution de viscosité. — La destructuration du solvant par le champ de l'ion conduit à une diminution de viscosité. Les molécules de solvant aux alentours de l'ion deviennent plus mobiles que dans le solvant pur, ce qui correspond à $\tau_i/\tau < 1$ et à une variation d'énergie d'activation de l'échange des molécules les plus proches, $\Delta E < 0$ [1]. Ceci est particulièrement vrai pour KI dont les ions ont un effet de destructuration bien connu [2].

2. Augmentation de viscosité. — Elle est peut-être due :

— à la solvatation ionique c'est-à-dire l'association de molécules de solvant avec l'ion;

— à l'action du champ de l'ion sur l'ordre des molécules de solvant [2];

— à l'attraction des ions qui augmente avec la concentration de l'électrolyte et avec la diminution de la constante diélectrique du solvant quand on passe d'un mixte à un autre.

Les deux effets I et II jouent simultanément avec prépondérance de l'un ou de l'autre.

A. $x < 0{,}61$. — Il est intéressant de remarquer que dans tous les cas où la viscosité passe par un minimum, la courbe conductivité équivalente Λ-$f(\sqrt{c})$ présente un point d'inflexion. La première partie de la courbe a sa concavité tournée vers le haut, la dernière vers le bas. Le phénomène

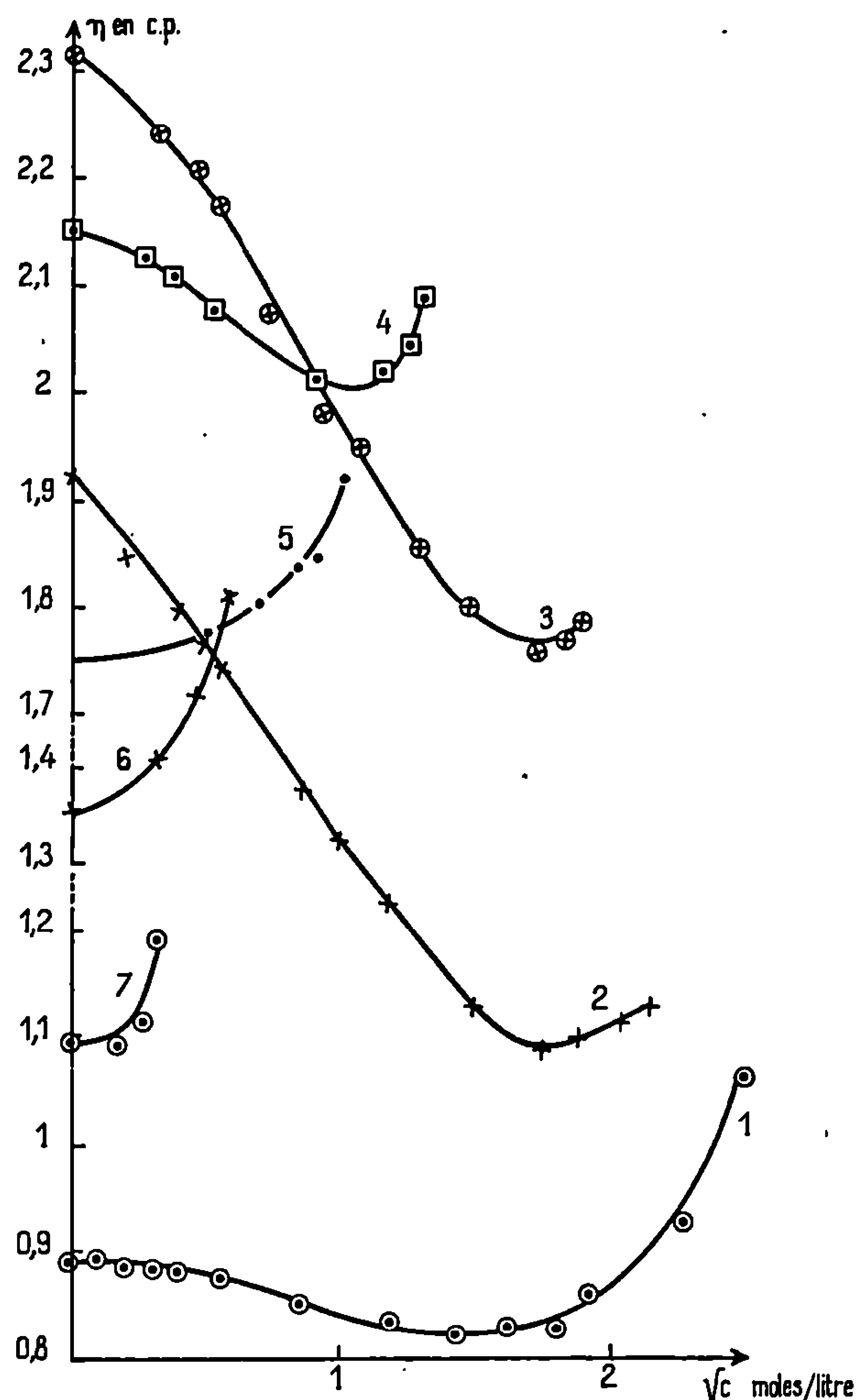


Fig. 1.

est tellement accentué pour $x = 0{,}0995$ et $0{,}188$ que l'on observe en réalité un minimum suivi d'un léger maximum (*fig.* 2, courbes 2 et 3). Sur chacune des courbes on distingue ainsi trois zones de concentration. On peut, semble-t-il, interpréter les phénomènes dans ces zones de concentration de la façon suivante :

1° Aux faibles concentrations, les ions très dispersés ont statistiquement une influence assez faible sur les agrégats moléculaires, mais très appréciable sur les ions de signe contraire, ceci entraîne une diminution de Λ en même temps qu'une diminution faible de η (*fig.* 1 et 2, courbes 1 à 4).

2° Lorsque la concentration augmente, l'effet de destructuration du solvant est plus important, la viscosité diminue fortement (I > II). Par conséquent le « freinage » des ions décroît, mais en même temps l'attraction ionique continue de croître ceci entraîne une stabilisation des valeurs

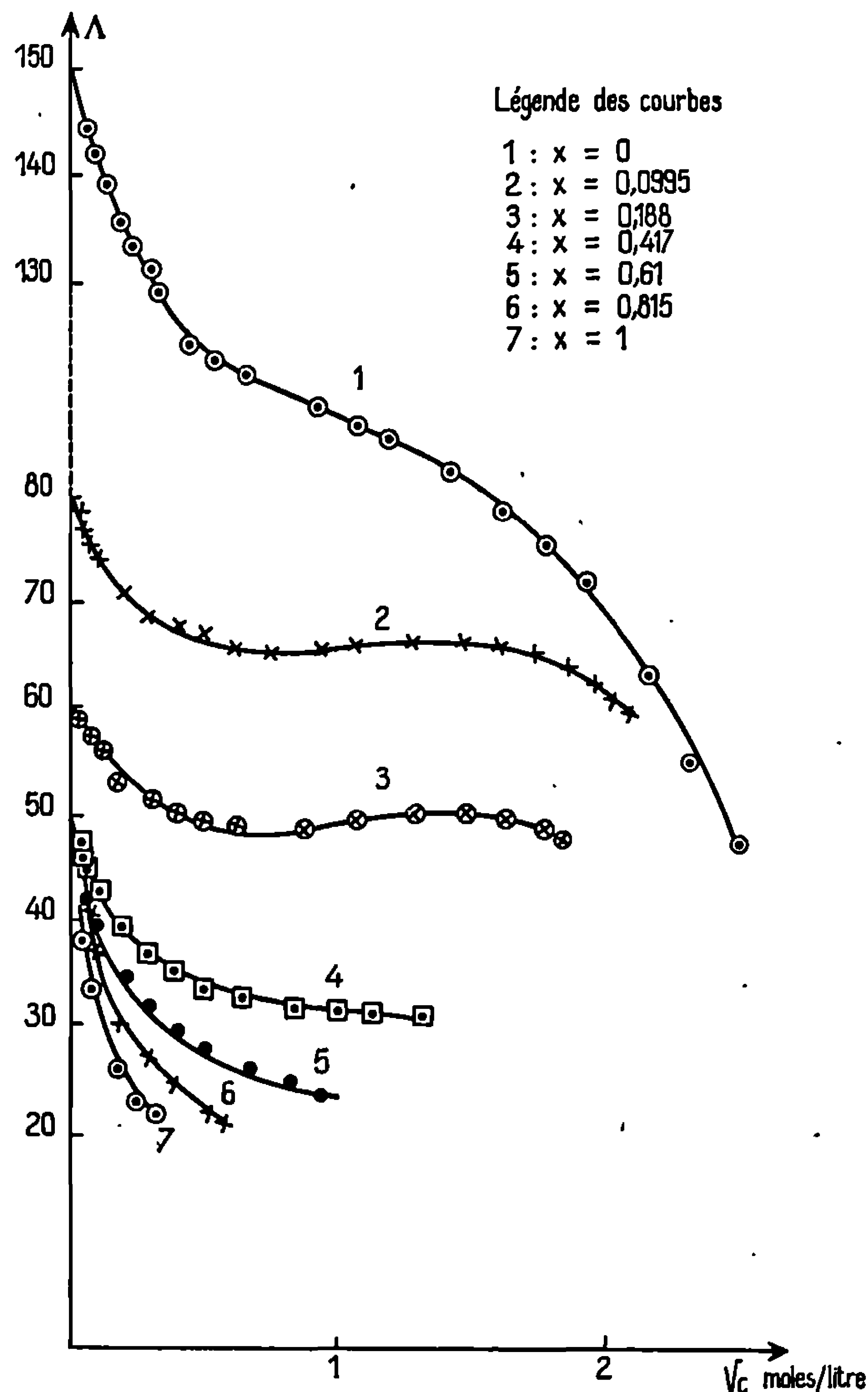


Fig. 2.

de Λ et parfois même une augmentation. Dans ce cas le maximum de Λ correspond sensiblement dans l'échelle des abscisses au minimum de viscosité.

3° Au-delà d'un certain seuil, variable avec la constante diélectrique, les ions sont suffisamment rapprochés pour que l'attraction l'emporte sur la destructuration, ce qui influe à la fois sur la viscosité (II > I) et sur la conductivité équivalente.

B. $x > 0{,}61$. — A partir de $x = 0{,}61$, la viscosité ne fait que croître, tandis que la conductivité équivalente décroît constamment.

— Aux faibles concentrations en sel, l'interaction ionique devient de plus en plus marquée lorsque constante diélectrique décroît, donc lorsque x croît.

Par contre l'effet de destructuration devient moins sensible, puisque la viscosité du solvant pur décroît sensiblement dans cette zone. Par effet de compensation la viscosité de la solution croît faiblement et n'influe pratiquement pas sur la conductivité.

— Par contre quand la concentration augmente, l'interaction ionique prend nettement le pas sur l'effet de destructuration (II $\gg$ I). La viscosité augmente rapidement. Étant donné que les solvants sont peu dissociants dans la zone $x > 0{,}61$, on peut admettre que l'on atteint rapidement un état où l'on n'a plus que des paires d'ions, ce qui pourrait expliquer la faible décroissance de Λ vers les concentrations élevées.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

(1) O. Ya. Samoïlow, *Disc. Faraday Soc.*, 24, 1957, p. 141.

(2) M. Kaminsky, *Disc. Faraday Soc.*, 24, 1957, p. 171.

(*Faculté des Sciences Lille-Annappes,*
Laboratoire de Chimie minérale C. 8,
B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase hexagonale* $HfMo_2O_8$. Note (*) de MM. **Alexandre Rimsky, Jean Thoret** et **William Freundlich**, présentée par M. Jean Wyart.

Le système MoO_3-HfO_2 a permis d'identifier la phase cristalline $HfMo_2O_8$ formée vers 700° et stable jusqu'à 1000° [1]. Des monocristaux ont pu être préparés; ils se présentent sous forme de prismes tronqués à base hexagonale, transparents et de couleur jaune clair; uniaxes à extinction droite en lumière polarisée. Les diagrammes de rayons X en lumière

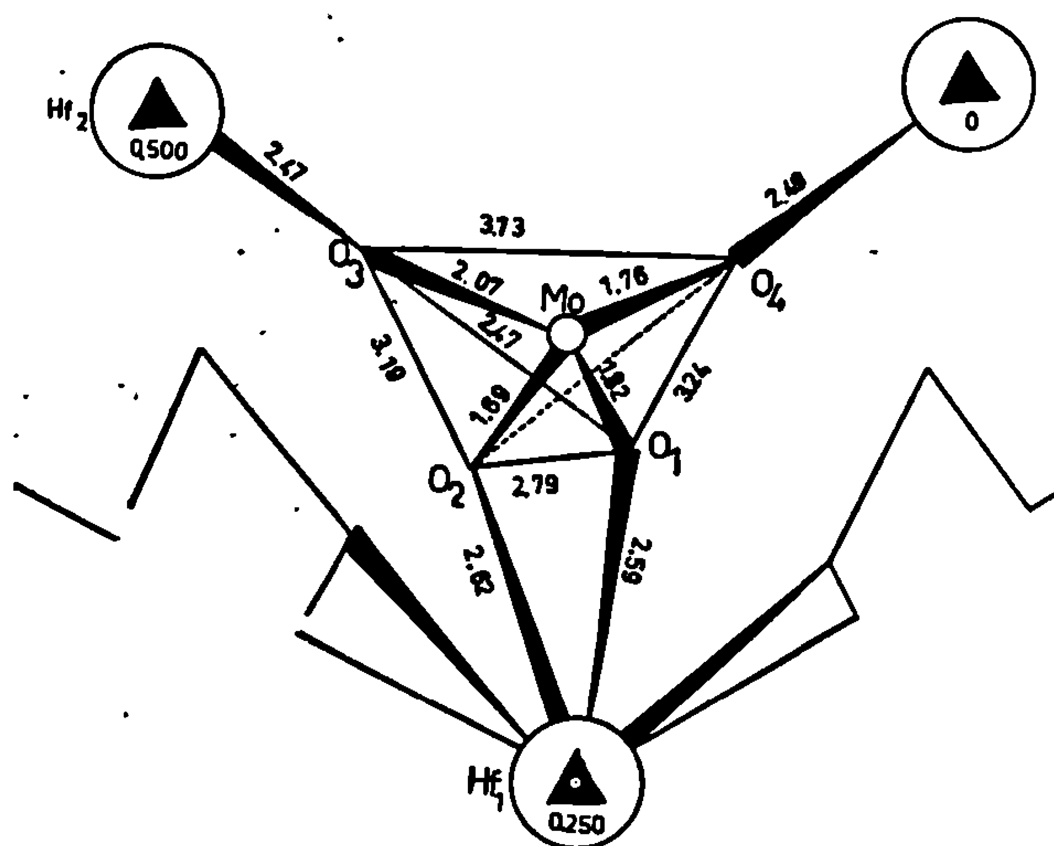


Fig. 1.

polychromatique ont montré que ces cristaux ont une symétrie ternaire. L'étude du réseau polaire a permis de déterminer les paramètres : $a = 10{,}01$ Å et $c = 11{,}60$ Å. La maille contient six motifs élémentaires de formule $HfMo_2O_8$. L'existence des réflexions $(hkil)$ $h - k = 3n$ pour $l = 2n$ et le test de piézoélectricité étant négatif ont permis de trouver le groupe de recouvrement $P\bar{3}1c$. Les positions particulières des atomes lourds (Hf) ont été déduites de l'étude du diagramme vectoriel de Patterson :

— Un de ces atomes se place en (0, 0, 1/4), avec la symétrie ponctuelle $\bar{3}$, sa multiplicité est 2.

— L'autre atome se situe en (1/3, 2/3, 0), avec la symétrie ponctuelle 3, sa multiplicité est 4.

Cette structure a été affinée au moyen du programme d'essai et contrôle de Rimsky et Borène [2] avec l'introduction du facteur d'agitation isotrope. Le coefficient de validité des cristallographes a été abaissé à la valeur de 0,082 sur l'ensemble des strates *hk*0, *hk*1, *hk*2, *hk*3 et *hk*4 : soit 81 réflexions indépendantes (*fig.* 1).

Le tableau ci-dessous résume les positions atomiques :

Atomes.	Positions de Wyckoff.	x.	y.	z.	B(Å²).
Hf_1	2 *a*	0,000	0,000	0,250	0,057
Hf_2	4 *f*	0,333	0,666	0,001	0,028
Mo	12 *i*	0,321	0,000	0,229	0,016
O_1	12 *i*	0,213	0,256	0,361	0,074
O_2	12 *i*	0,261	0,193	0,126	0,073
O_3	12 *i*	0,467	0,306	0,362	0,070
O_4	12 *i*	0,298	0,441	0,110	0,067

L'atome de molybdène est entouré de 4 atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre presque régulier. Les atomes d'oxygène O_1 et O_2

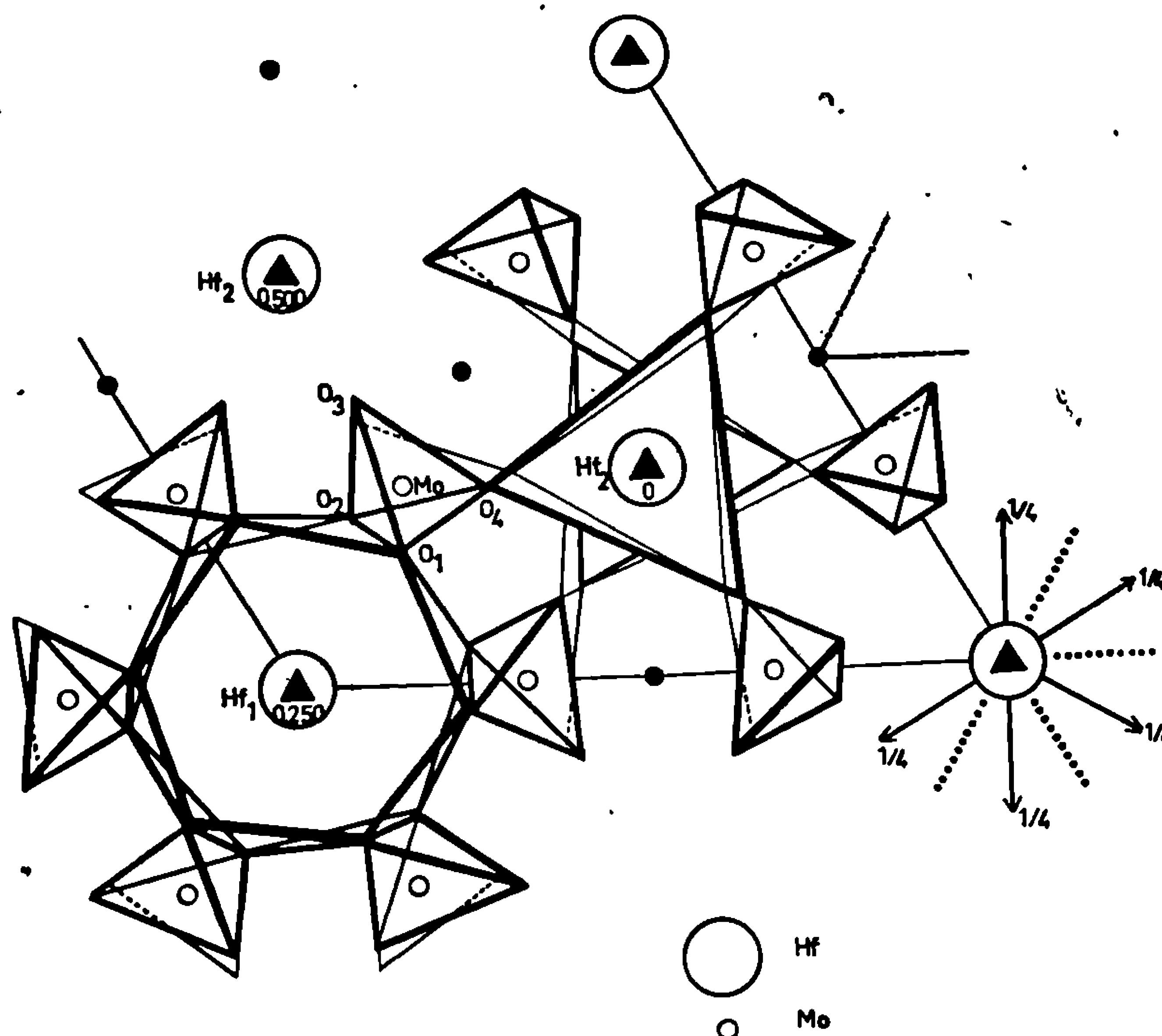


Fig. 2.

distants de 2,79 Å sont liés à un seul atome d'hafnium à des distances respectives de 2,47 et 2,49 Å.

Six tétraèdres MoO_4 se placent en anneau autour de l'hafnium du type (1) pour l'entourer complètement avec les atomes d'oxygènes O_1 et O_2. Un atome d'oxygène O_1 a pour proche voisin un oxygène O_2 et ils sont en contact à une distance de 2,58 Å. L'atome d'oxygène O_1 possède un oxygène voisin O_1 plus lointain, faisant partie d'un anneau adjacent à 3,13 Å, de même l'oxygène O_2 a un oxygène voisin O_2, appartenant à l'anneau adjacent à 3,26 Å.

L'atome d'hafnium du type (1) en (0, 0, 1/4) de symétrie ponctuelle $\overline{3}$ est entouré de 12 atomes d'oxygène O_1 et O_2 appartenant au même tétra-

èdre MoO_4. Ces atomes forment un prisme hexagonal presque régulier, autour de son axe ternaire inverse avec les distances respectives de 2,59 et 2,62 Å. Les atomes d'hafnium équivalents situés à une demi-période au-dessous et au-dessus sont eux-mêmes placés au centre de polyèdres semblables, ces antiprismes hexagonaux n'ont aucun atome d'oxygène en commun. L'atome d'hafnium du type (1) est donc dodécacoordonné et échange 1/3 de valence électrostatique avec chacun des douze atomes d'oxygène voisins.

L'atome d'hafnium du type (2) en (1/3, 2/3, 0) de symétrie ponctuelle 3 est placé au centre d'une antipyramide tronquée à bases triangulaires dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène O_3 et O_4 avec les distances interatomiques de 2,47 et 2,49 Å. Chacune de ces antipyramides tronquées d'atomes d'oxygène ont l'atome d'hafnium sensiblement en leur centre et ce sont elles qui lient les anneaux décrits ci-dessus le long de l'axe ternaire. Cet atome d'hafnium est donc hexacoordonné et échange 2/3 de valence électrostatique avec les six atomes d'oxygène qui l'entourent (*fig.* 2).

Ce type de structure est original en ce qui concerne les états de coordinence de l'atome d'hafnium. En effet, nous n'avons pas trouvé dans la littérature une configuration équivalente, seules sont signalées les coordinences 4 et 8.

(*) Séance 28 octobre 1968.

(1) W. Freundlich et J. Thoret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 96.
(2) Borène, *Thèse*, Paris, 1967, n° C.N.R.S.A.O. 1121.

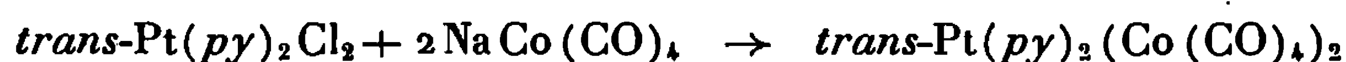
(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie associé au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e*
et *Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e*.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structures cristallines et moléculaires du* trans-*bis-(tétracarbonylcobaltate) bis-pyridine platine II et du* trans-*bis-(pentacarbonylmanganate) bis-pyridine platine II.* Note (*) de MM. **Dino Moras, Jean Dehand et Raymond Weiss**, présentée par M. Jean Wyart.

De nombreux travaux ont porté, ces dernières années, sur la liaison métal-métal dans les composés de coordination. Ces liaisons jouent un rôle important dans la chimie d'un grand nombre de complexes contenant des métaux lourds.

La présente Note rend compte des résultats obtenus dans l'étude structurale de $Pt(py)_2(Co(CO)_4)_2$ et $Pt(py)_2(Mn(CO)_5)_2$. Ces complexes sont les seuls composés connus actuellement présentant une liaison Pt-Co et Pt-Mn.

Ils ont été préparés ([1]) sous azote dans le tétrahydrofuranne selon le procédé de Gorsich ([2]) par la réaction de déplacement



$$trans\text{-}Pt(py)_2Cl_2 + 2\,NaCo(CO)_4 \rightarrow trans\text{-}Pt(py)_2(Co(CO)_4)_2$$

et



$$trans\text{-}Pt(py)_2Cl_2 + 2\,NaMn(CO)_5 \rightarrow trans\text{-}Pt(py)_2(Mn(CO)_5)_2.$$

Données cristallographiques :

trans-$Pt(py)_2(Co(CO)_4)_2$. Système triclinique.	*trans*-$Pt(py)_2(Mn(CO)_5)_2$. Système monoclinique.
$a = 8,986 \pm 0,012$ Å	$a = 18,250 \pm 0,018$ Å
$b = 9,118 \pm 0,012$ Å	$b = 7,552 \pm 0,007$ Å
$c = 7,426 \pm 0,010$ Å	$c = 17,204 \pm 0,017$ Å
$\alpha = 105^\circ 40' \pm 20'$	$\beta = 102^\circ 08' \pm 10'$
$\beta = 107^\circ 02' \pm 20'$	$D_c = 2,10$; $Z = 4$
$\gamma = 94^\circ 54' \pm 20'$	$D_0 = 2,0 \pm 0,1$
$D_c = 2,07$; $Z = 1$	Groupe spatial : $C\,2/c$
$D_0 = 2,0 \pm 0,1$	
Groupe spatial : $P\bar{1}$	

Les valeurs des paramètres cristallins ont été déterminées à l'aide d'une chambre de précession. Les densités ont été mesurées de façon approchée par flottaison dans le mélange tétrachlorure de carbone-iodure de méthyle.

Détermination des structures et affinement. — Les intensités ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Pailred » à la longueur d'onde du molybdène ($\lambda\, Mo\, K_\alpha = 0,71069$ Å). Les dimensions des cristaux utilisés sont : ($0,24 \times 0,38 \times 0,9$) mm (Pt-Co), ($0,20 \times 0,24 \times 0,4$) mm (Pt-Mn).

1730 et 896 réflexions indépendantes non nulles ont été recueillies, respectivement, pour $Pt(py)_2(Co(CO)_4)_2$ et $Pt(py)_2(Mn(CO)_5)_2$, et utilisées dans la détermination des structures cristallines de ces composés.

Les effets de l'absorption n'ont pas encore été corrigés ($\mu = 82,7$ cm^{-1} pour le composé Pt-Co et $\mu = 75,2\ cm^{-1}$ pour le composé Pt-Mn).

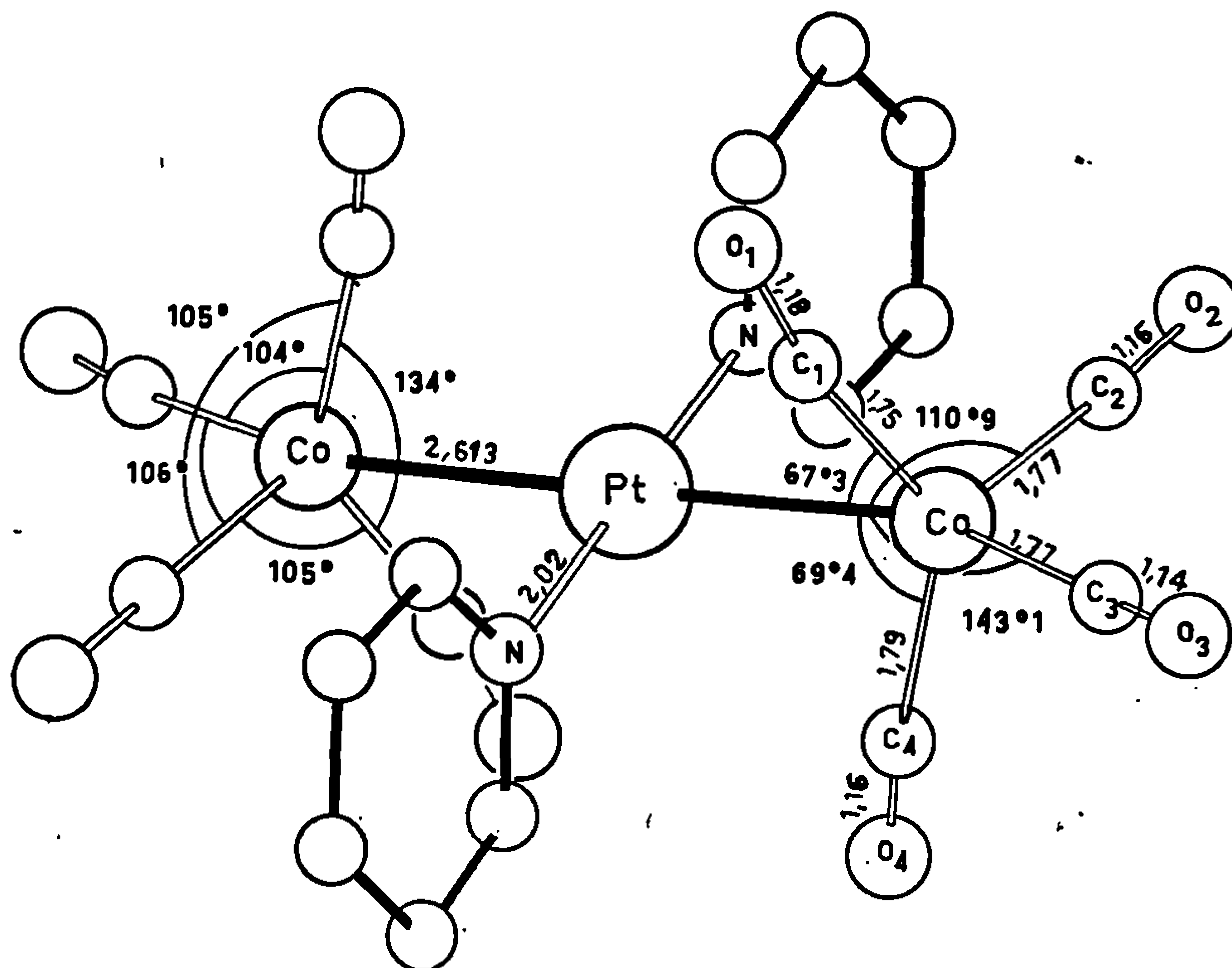


Fig. 1.

Le « problème des phases » a été résolu par la méthode de l'atome lourd. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a été effectué par une méthode de moindres carrés à l'aide d'une adaptation locale du programme S. F. L. S. de Prewitt (3). Les facteurs résiduels actuels sont

$$R_1 = \frac{\sum[|F_0| - |F_c|]}{\sum|F_0|} = 0,061, \qquad R_2 = \left[\frac{\sum w[|F_0| - |F_c|]^2}{\sum w|F_0|^2}\right]^{\frac{1}{2}} (^4) = 0,079$$

pour le composé Pt-Co et $R_1 = 0,050$, $R_2 = 0,060$ pour le composé Pt-Mn.

Résultats. — Les figures 1 et 2 représentent les structures moléculaires trouvées pour les deux composés. Les deux molécules sont centro-symétriques. Dans les deux cas, l'atome de platine est situé sur

un centre de symétrie cristallographique et possède un entourage carré plan.

Les distances Pt-Co et Pt-Mn sont respectivement égales à 2,613 ± 0,006 Å et 2,743 ± 0,008 Å. Les distances Pt-N ne sont pas significativement différentes dans les deux composés, leur valeur moyenne est égale à 2,04 ± 0,04 Å.

La molécule de *trans*-Pt $(py)_2$ $(Co(CO)_4)_2$ possède approximativement la symétrie $2/m$ (C_{2h}). Le plan de symétrie approchée passe par les atomes

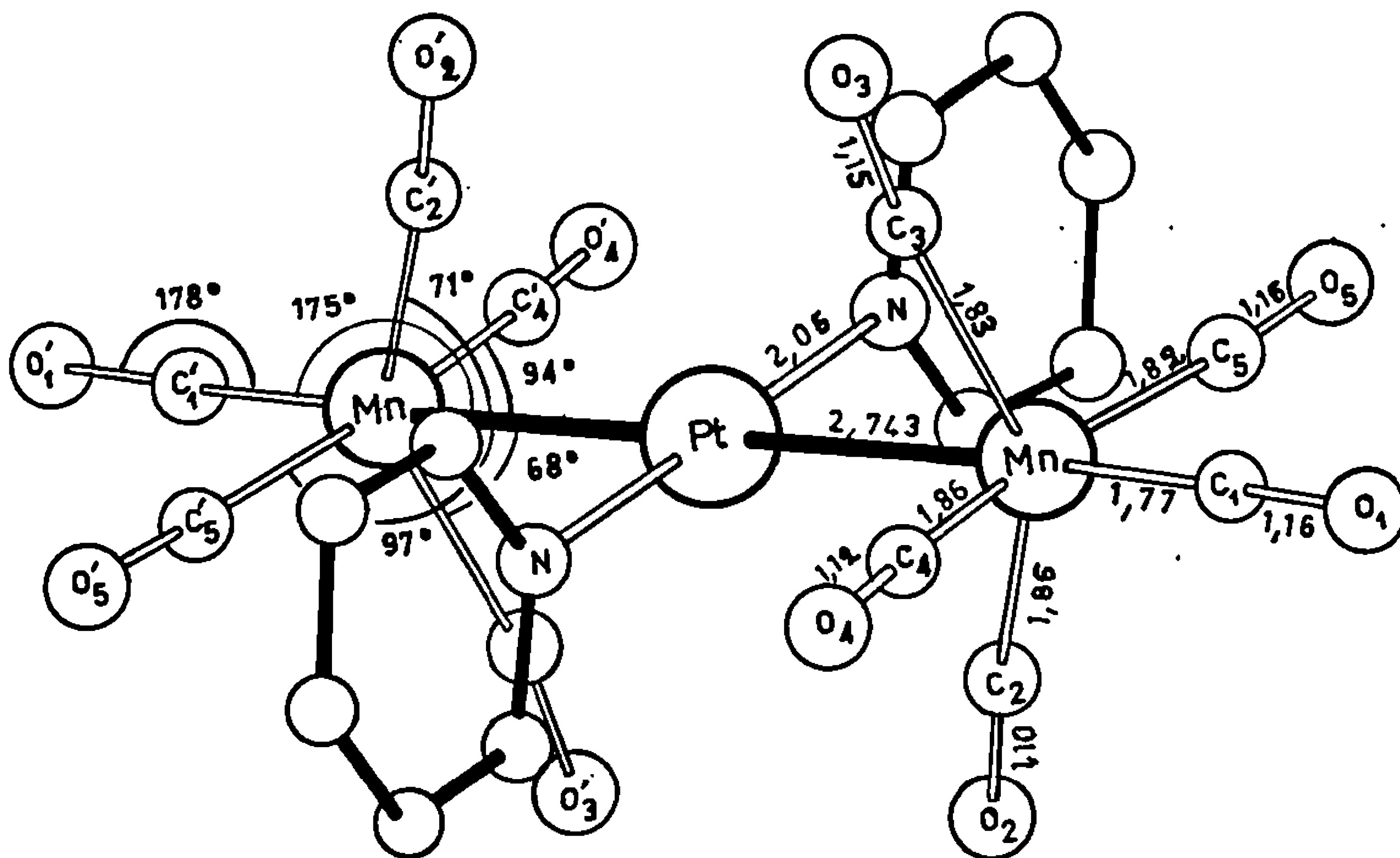


Fig. 2.

de cobalt et d'azote; les deux groupes carbonyles C_2O_2 et C_3O_3 ne s'en écartent pas significativement. La symétrie du polyèdre de coordination des atomes de cobalt s'écarte fortement de celle d'une bipyramide trigonale généralement rencontrée dans les composés du même type [(5), (6)]. Cette déformation est probablement due à un effet stérique entre les cycles de pyridine et les groupes carbonyles. Les moyennes des longueurs des liaisons Co—C et C—O valent respectivement : 1,77 ± 0,02 Å et 1,16 ± 0,03 Å.

La molécule de *trans*-Pt $(py)_2$ $(Mn(CO)_5)_2$ possède approximativement la symétrie *mmm* (D_{2h}). L'octaèdre $Mn(Pt(CO)_5)$ est fortement déformé, probablement en raison d'un effet stérique entre la pyridine et les groupes carbonyles (*fig.* 2). Les angles Pt-Mn-C diffèrent sensiblement de la valeur moyenne de 84° rencontrée dans d'autres composés contenant le groupe —Mn $(CO)_5$ [(7) à (10)].

Les moyennes des longueurs des liaisons N—C et C—C dans la pyridine valent respectivement 1,36 ± 0,03 Å et 1,40 ± 0,03 Å.

Une analyse détaillée de la structure de ces composés sera publiée après affinement avec des données expérimentales corrigées des effets de l'absorption.

(*) Séance du 4 novembre 1968.
(1) R. G. Pearson et J. Dehand, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
(2) R. D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2486.
(3) C. T. Prewitt, *Fortran IV full matrix cristallographie least-squares program*, SFLS-5, 1966.
(4) W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 502.
(5) B. Lee, J. M. Burtlitch et J. L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6362.
(6) G. M. Sheldrick et R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 1005.
(7) H. P. Weber et R. F. Bryan, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 822.
(8) R. F. Bryan, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 696.
(9) B. P. Bir'jukov, Ju. T. Struckkov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova et A. S. Beschastnov, *Chem. Com.*, 1968, p. 667.
(10) L. F. Dahl et R. E. Rundle, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 419.

(*Laboratoire de Cristallochimie, associé au C. N. R. S.*, ERA n° 8,
Laboratoire de Chimie de Coordination,
associé au C. N. R. S., ERA n° 27, *Institut de Chimie,*
1, *rue Blaise-Pascal*, 67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Solvatation du proton et de quelques ions dans le diméthylsulfoxyde.* Note (*) de Mme Jacqueline Courtot-Coupez, MM. André Laouénan et Maurice Le Démézet, présentée par M. Henri Moureu.

Les coefficients d'activité de transfert des ions H^+, Ag^+, Tl^+, Li^+ de l'eau au diméthylsulfoxyde ont été déterminés en adoptant l'hypothèse extrathermodynamique de H. Strehlow pour le couple ferrocène-ferricinium. Ces résultats confirment la très forte solvatation des cations par le diméthylsulfoxyde.

De nombreuses évaluations des coefficients d'activité de transfert d'ions ont été proposées. Dans le but de comparer les hypothèses extra-thermodynamiques ayant conduit à ces valeurs, A. J. Parker et coll. ([1]) dans une publication récente ont regroupé tous les résultats concernant l'ion Ag^+. L'hypothèse de H. Strehlow ([2]) n'a à notre connaissance jamais été utilisée dans le cas particulier des transferts de l'eau au diméthylsulfoxyde, bien qu'elle soit à notre avis l'une des plus justifiées [*voir* à ce sujet les références ([3]) et ([4])]. D'après cet auteur, en effet, le potentiel standard du couple ferrocène-ferricinium serait indépendant de la nature du solvant, ce qui revient à admettre que les enthalpies libres de transfert du ferrocène et du ferricinium sont égales. En adoptant cette hypothèse, nous avons mesuré les coefficients d'activité de transfert des cations H^+, Ag^+, Tl^+ et Li^+ afin de vérifier si les valeurs ainsi obtenues sont cohérentes avec les résultats recueillis en utilisant les différentes autres hypothèses.

1. Mesure du coefficient d'activité de transfert de H^+. — Nous avons essayé de déterminer la force électromotrice standard à 25°C de la pile (I) :



$$\frac{\text{Pt/ferrocène, ferricinium}^+,\ ClO_4^-,\ \varphi SO_3^-,\ H^+,\ H_2/\text{Pt}}{\text{DMSO}}$$

La mesure directe de cette force électromotrice n'a pas été possible, le cation ferricinium n'étant pas suffisamment stable en solution dans le diméthylsulfoxyde ([5]). Le potentiel standard du couple ferrocène-ferricinium n'a pu être déterminé non plus par voltampérométrie, l'analyse mathématique de la courbe d'oxydation du ferrocène en présence de platine poli montre en effet que le système n'est pas rigoureusement réversible et que l'on ne peut pas par conséquent assimiler le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ au potentiel standard. Il est donc indispensable d'avoir simultanément en solution le cation ferricinium et le ferrocène, tout au moins au voisinage de l'électrode, ce qui a pu être réalisé par voltammétrie cyclique. Les courbes voltammétriques relatives à des solutions de ferrocène sont parfaitement symétriques. Dans ces conditions, d'après les travaux de H. Matsuda et Y. Ayabe ([6]), il est possible de calculer le potentiel normal du système considéré. Pour éliminer le potentiel de jonction, nous

avons en réalité utilisé une solution de ferrocène et d'acide *p*-toluène-sulfonique, ce qui nous a conduit à la valeur suivante de la force électromotrice standard de la pile (I) :

$$E^0_{DMSO} = -0,732 \pm 0,003 \text{ V à } 25^{\circ}\text{C}.$$

Nous avons adopté la valeur de De Ligny et coll. (7) pour la force électromotrice de cette même pile dans l'eau :

$$E^0_{H_2O} = -0,392 \text{ V à } 25^{\circ}\text{C}.$$

Nous en avons déduit l'enthalpie libre de transfert du proton de l'eau au diméthylsulfoxyde :

$$\Delta G_t(H^+) = -F(E^0_{H_2O} - E^0_{DMSO}) = -7,8 \pm 0,1 \text{ kcal/mole},$$

ce qui correspond à un coefficient d'activité de transfert :

$$\log \Gamma^{DMSO}_{H^+} = -5,8 \pm 0,1.$$

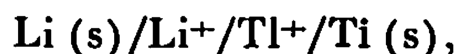
Le proton est donc beaucoup plus solvaté dans le diméthylsulfoxyde que dans l'eau, ce que laissait prévoir l'étude des réactions acide-base (8). La valeur obtenue est très différente de celle estimée par I. M. Kolthoff (9) à partir de constantes d'acidité relatives dans l'acétonitrile ($\log^{H_2O} \Gamma^{DMSO}_{H^+} = -1,5 \pm 0,5$).

2. Détermination du coefficient d'activité de transfert de Ag^+, Tl^+, Li^+. — Nous avons déterminé les forces électromotrices standard des piles (II) :


Pt/ferrocène, ferricinium$^+$, ClO_4^- (ou NO_3^-) M^+/M (s)
DMSO

(M étant soit l'argent soit le thallium) en utilisant la technique de la voltammétrie cyclique précédemment appliquée au cas de l'hydrogène.

Dans le cas du lithium, nous n'avons pas effectué de mesures directes, mais utilisé les résultats de J. N. Butler (10) relatifs à la pile (III) :


Li (s)/$Li^+/Tl^+/Tl$ (s),

dont la force électromotrice standard est égale à 2,641 V à 25°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Nature du cation	$E^0_{H_2O}$ (11) (volt).	E^0_{DMSO} (volt).	ΔG_t (kcal/mole).	$\log^{H_2O}\Gamma^{DMSO}$.
H^+	—0,392 (7)	—0,732	— 7,8	—5,8
Ag^+	+0,407	—0,052	—10,6	—7,8
Tl^+	—0,728	—1,084	— 8,2	—6
Li^+	—3,422	—3,725	— 7,0	—5,1

N. B. — Toutes ces valeurs sont exprimées dans l'échelle molaire.

Nos résultats sont en accord avec la valeur recommandée par A. J. Parker [1] en ce qui concerne la solvatation de Ag^+ ($\log^{H_2O}\Gamma^{DMSO}_{Ag^+} = -7,4 \pm 0,4$, hypothèse extrathermodynamique I^-/I_3^-). Par ailleurs, les résultats de J. P. Morel [12] sur la solvatation relative du proton et de l'ion Ag^+ dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en solvant sont compatibles avec nos conclusions (Ag^+ plus fortement solvaté que H^+).

3. Discussion. — Nos résultats peuvent être confrontés à ceux obtenus par des mesures directes et concernant d'une part la valeur du produit de solubilité du chlorure de thallium dans le diméthylsulfoxyde [10] et d'autre part la valeur de l'enthalpie libre de transfert du chlorure de lithium de l'eau au diméthylsulfoxyde [13].

Pour effectuer ces comparaisons, nous avons calculé le coefficient d'activité de transfert de l'ion chlorure à partir de celui de l'ion Ag^+ et du produit de solubilité du chlorure d'argent [14] :

$$\log^{H_2O}\Gamma^{DMSO}_{Cl^-} = pk^{DMSO}_{AgCl} - pk^{H_2O}_{AgCl} - \log^{H_2O}\Gamma^{DMSO}_{Ag^+},$$

$$\log^{H_2O}\Gamma^{DMSO}_{Cl^-} = 10,4 - 9,8 + 7,8 = 8,4.$$

Nous obtenons alors pour le produit de solubilité du chlorure de thallium

$$pk^{DMSO}_{TlCl} = pk^{H_2O}_{TlCl} + \log^{H_2O}\Gamma^{DMSO}_{Cl^-} + \log^{H_2O}\Gamma^{DMSO}_{Tl^+}$$

$$= 3,8 + 8,4 - 6,0 = 6,2$$

[valeur publiée : 6,25 [10]].

Pour l'enthalpie libre de transfert du chlorure de lithium, nous trouvons une valeur de 4,5 kcal/mole [valeur publiée : 4,8 kcal/mole [13]].

Cet accord satisfaisant ne justifie pas pour autant les valeurs proposées pour les coefficients d'activité de transfert des ions, mais nous permet de confirmer nos résultats expérimentaux. A notre avis, l'hypothèse de H. Strehlow, compte tenu de sa facilité d'application, semble aussi intéressante que l'hypothèse I_3^-/I^- recommandée par A. J. Parker; elle conduit sensiblement aux mêmes résultats. D'autres déterminations concernant les différentes espèces mises en jeu dans les équilibres acide-base sont actuellement en cours [14] et confirment ces conclusions.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) A. J. Parker et R. Alexander, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3313.
(2) H. Strehlow, *The chemistry of Non-Aqueous Solvents*, J. J. Lagowski, Academic Press Inc., New York, N. Y., 1966, chap. 4.
(3) J. Vedel, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 335.
(4) M. Alfenaar et C. L. de Ligny, *Rec. Trav. Chim.*, 86, 1967, p. 929.
(5) A. Laouenan, *Rapport de D. E. A.*, Brest, octobre 1968.
(6) H. Matsuda et Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 494.
(7) C. L. de Ligny, M. Alfenaar et N. G. van der Veer, *Rec. Trav. Chim.*, 87, 1968, p. 585.

(8) J. Courtot-Coupez et M. Le Demezet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (à paraître).
(9) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni Jr et S. Bhowmik, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 23.
(10) D. R. Cogley et J. N. Butler, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1967, p. 1074.
(11) G. Charlot, D. Bezier et J. Courtot-Coupez, *Selected constants oxidation-reduction potentials*, Pergamon Press, 1958.
(12) J.-P. Morel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 896.
(13) W. H. Smyrl et C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1968, p. 33.
(14) J. Courtot-Coupez, A. Laouenan et M. Le Demezet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (à paraître).

(Laboratoire de Chimie analytique,
Faculté des Sciences de Brest,
avenue Le Gorgeu, 29 N-*Brest, Finistère.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des acides arsenio-12 molybdiques* β. Note (*) de M. ROLAND CONTANT, présentée par M. Georges Chaudron.

L'acide arsenio-12 molybdique β dont 4 molybdènes (sur 12) sont à l'état pentavalent, que nous appellerons IV_β, a été préparé par synthèse. A partir de cet acide très stable le dérivé II_β a été obtenu par oxydation et les dérivés VI_β et VIII_β par réduction électrolytique.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué le mode de préparation de l'acide arsenio-12 molybdique α et nous avons montré que les solutions de dérivés réduits II_α et IV_α évoluaient rapidement pour donner l'isomère IV_β. Ce composé est particulièrement stable, le plus stable des dérivés de la série arsenio-12 molybdique. Nous l'avons préparé par synthèse directe en faisant réagir en milieu acide (HCl M/2) la quantité calculée de molybdate de sodium sur un mélange d'arséniate disodique et de molybdène pentavalent obtenu par électrolyse en milieu chlorhydrique 3 M. L'acide est précipité par l'acide chlorhydrique concentré ($d = 1{,}18$) et les cristaux obtenus sont séchés sous vide en présence de pastilles de soude.

Nous avons dosé le molybdène pentavalent au permanganate, et l'arsenic et le molybdène total après réoxydation suivant les procédés précédemment indiqués [1].

On trouve

$$\frac{\text{Mo total}}{\text{Mo (V)}} = 3, \qquad \frac{\text{Mo total}}{\text{As}} = 12.$$

Le titrage potentiométrique par la soude, effectué à force ionique constante (NaCl 1 M) permet de mettre en évidence sept acidités dont quatre fortes et trois faibles de pK respectivement 4,5, 7,2 et 9,5. Le titrage conductimétrique confirme ces résultats (*fig.* 1).

STABILITÉ ET INFLUENCE DU pH SUR LES POLAROGRAMMES. — L'acide IV_β est stable en solution aqueuse jusqu'à pH 11 et à 0° sa stabilité dans la soude normale est encore suffisante pour permettre son étude.

Les polarogrammes de ce composé ont été réalisés en milieu tamponné et à force ionique constante (NaCl 0,5 M + tampon 0,5 M) sur électrode de platine en milieu acide et sur électrode à goutte et électrode de platine à partir de pH 4. On observe (*fig.* 2) comme pour tous les composés de ce type ayant des acidités faibles un déplacement des potentiels de demi-vague avec le pH et, d'autre part, le dédoublement progressif des vagues de 2 *e*.

La première vague anodique O-II se dédouble à partir de pH 2,5, la vague II-IV à partir de pH 9 et la vague cathodique IV-VI à partir de pH 12. Le comportement de la quatrième vague VI-VIII est un peu

différent : en milieu acide elle est très proche de la décharge des ions H^+, elle apparaît de plus en plus nettement sur mercure jusqu'à pH 10,5; elle se rapproche ensuite de la vague suivante, commence à se dédoubler vers pH 12,5 et au-delà de pH 13 seule la vague VI-VII apparaît nettement.

On peut d'ailleurs remarquer qu'en milieu alcalin les polarogrammes dépendent du cation présent dans la solution. Ainsi en remplaçant l'ion Na^+ par l'ion tétraméthylammonium les vagues IV-VI en VI-VIII ne se dédoublent plus.

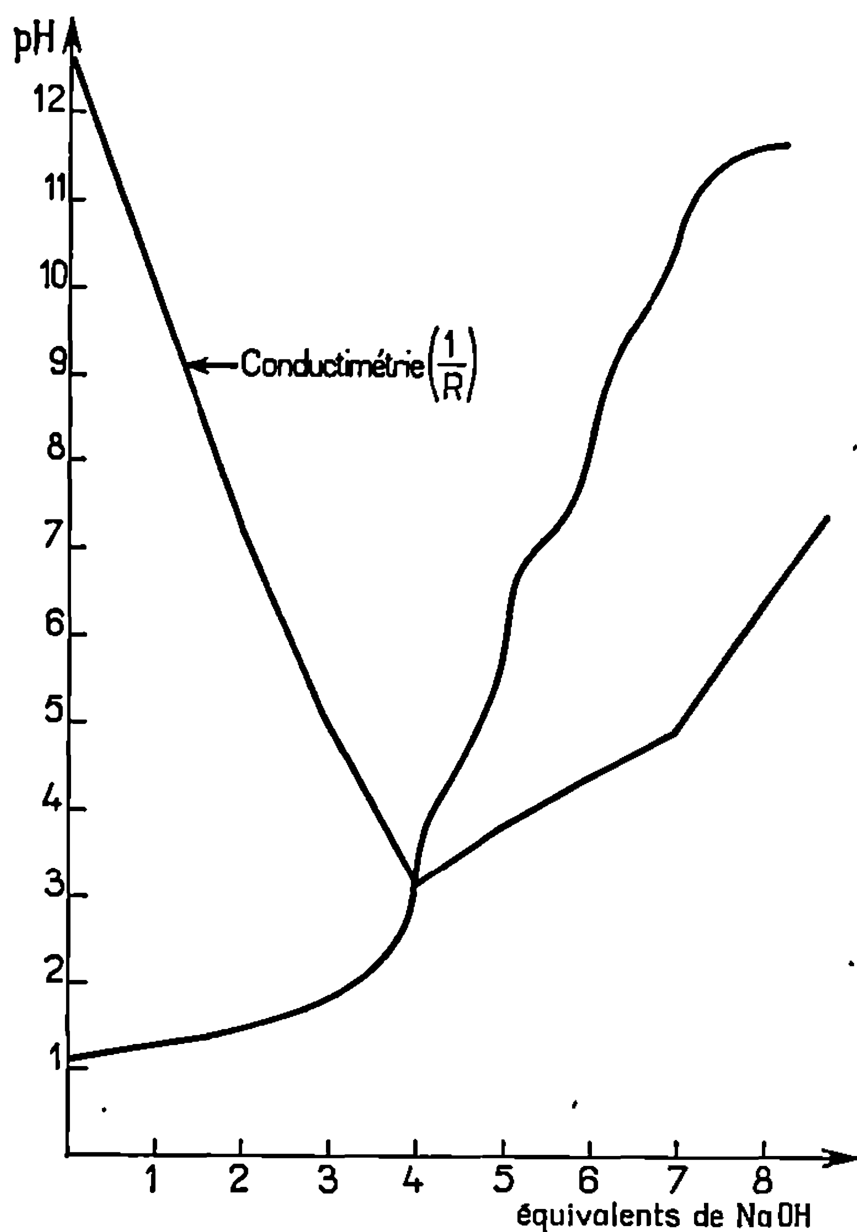


Fig. 1.

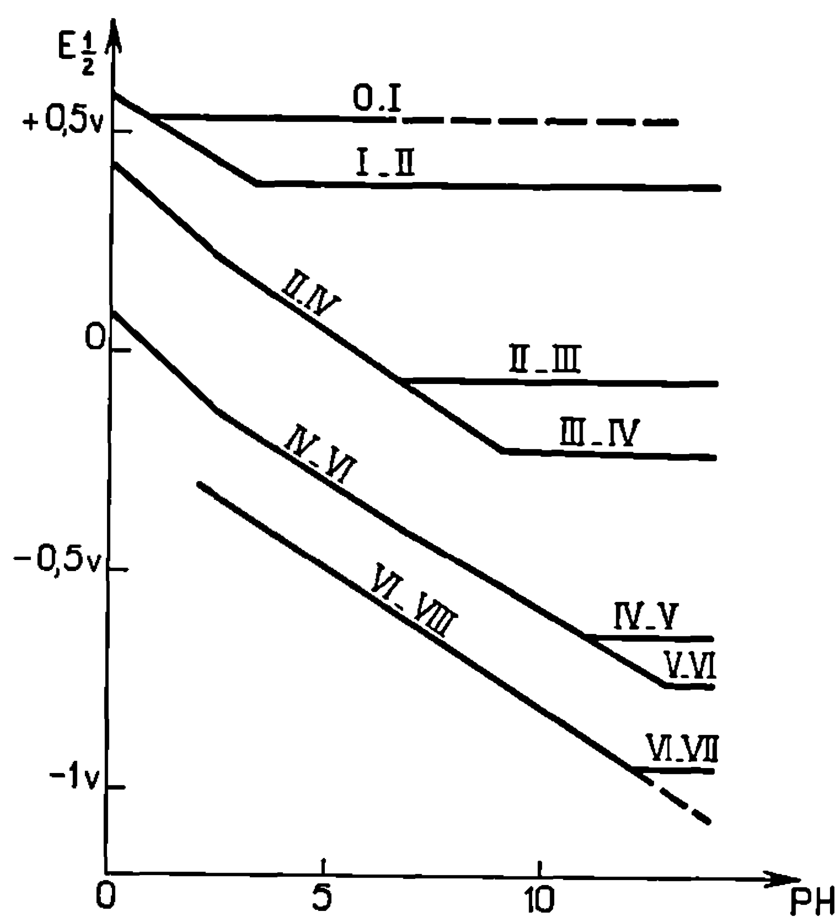
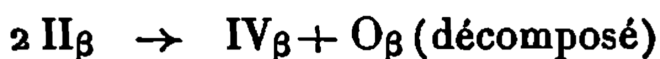


Fig. 2.

Oxydation et réduction électrolytique. — Comme l'a montré la transformation directe du II_α en IV_β ([1]) le dérivé II_β n'est pas stable en milieu aqueux. L'oxydation du IV_β conduit toujours à des produits de décomposition, en raison de la dismutation du II_β attendu,



$$2\,II_\beta \rightarrow IV_\beta + O_\beta\ (\text{décomposé})$$

dismutation d'autant plus rapide que le pH est moins élevé. Cependant on peut stabiliser le II_β en milieu eau-alcool, en effectuant l'oxydation chimique ($KMnO_4$) à une température de 0° maximale. L'oxydation complète dans les mêmes conditions conduit à la forme O_β non réduite, qui contrairement à II_β évolue, même dans ce milieu vers l'isomère O_α (rappelons que ni l'un ni l'autre ne sont stables en milieu aqueux). On peut suivre par polarographie la décomposition du O_α (probablement en ses

éléments non polarographiables sur Pt), puis la formation du O_α qui est plus lente, en oxydant le IV_β dans la cellule par la quantitée calculée de permanganate.

Les polarogrammes à différents pH ayant montré que la vague VI-VIII était le plus nettement séparée de la suivante vers pH 10 nous avons effectué la réduction du IV_β dans ces conditions. Nous avons opéré en tampon bicarbonate carbonate à potentiel contrôlé sur électrode de mercure à 0°. L'avancement de la réduction est suivi par coulométrie et vérifié par polarographie. Les courbes donnant le potentiel Redox et la densité optique en fonction du nombre n de molybdène réduit (sur 12) présentent des points d'équivalence pour $n = 6$ et $n = 8$ (*fig.* 3). Sur les

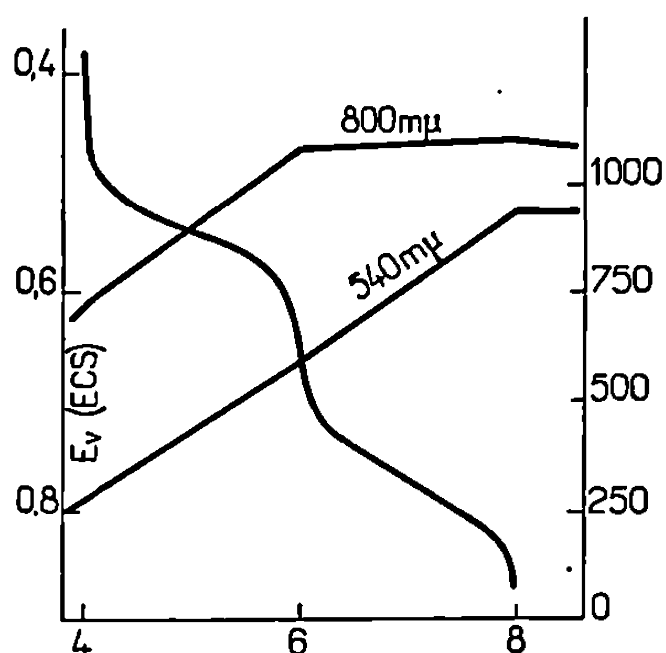


Fig. 3.

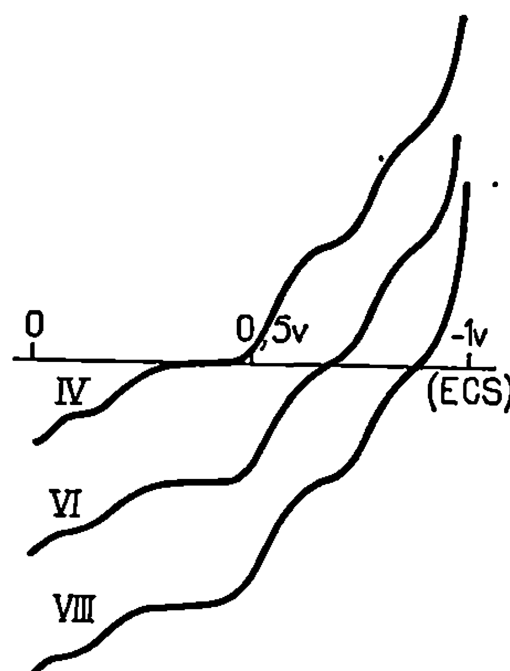


Fig. 4.

polarogrammes correspondants (*fig.* 4) on observe que les vagues IV-VI et VI-VIII passent sans changement dans la partie anodique, ce qui montre que le phénomène est rapide et réversible. Nous avons donc mis ainsi en évidence les composés VI_β et VIII_β.

Le VI_β peut être préparé de pH 4 jusqu'à pH 14 mais le VIII_β par contre n'est obtenu que dans un domaine de pH très restreint. On peut remarquer que ce dernier composé n'est pas d'homologue stable dans la série silicomolybdique, la réduction des dérivés VI (α et β) conduisant directement aux XII avec transformation des polarogrammes [2].

Nous avons également à partir du IV_β préparé les dérivés, III_β par oxydation à pH 10, V_β et VII_β par réduction dans la soude normale.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) P. Souchay et R. Contant, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 723.
(2) R. Massart, *Thèse*, Paris, 1967; C. N. R. S. n° AO 1877.

(*Laboratoire de Chimie IV*, 8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons de l'oxyde de nickel avec les sesquioxydes de praséodyme et de néodyme.* Note (*) de MM. **Bernard Willer** et **Marc Daire**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés Pr_2NiO_4 et Nd_2NiO_4 sont préparés par recuit des hydroxydes coprécipités. Leur structure est du type K_2NiF_4 mais leur maille est légèrement déformée.

Au cours de l'étude systématique des réactions à l'état solide entre les oxydes de lanthane et de nickel, nous avons montré que le recuit des mélanges d'oxydes obtenus à partir des coprécipités d'hydroxydes conduisait généralement à l'obtention du composé La_2NiO_4 [(1), (2)]. La formation de cette espèce, couramment obtenue par la méthode céramique [(3), (4)], n'est cependant pas systématique dans le cas des mélanges d'hydroxydes, en particulier lorsque apparaît une variété monoclinique de l'oxyde de lanthane (2). Par ailleurs, la série complète des composés Ln_2NiO_4 des autres terres rares n'a pas, jusqu'ici, été mise en évidence : la réaction directe des oxydes (5) ne semble pas devoir conduire aux composés de ce type à partir du samarium, en bon accord avec les prévisions de Rabenau et Eckerlin (3). Les données sur Pr_2NiO_4 et Nd_2NiO_4 restent fragmentaires [(5), (6)]. Nous avons donc cherché à préparer ces deux composés par la méthode de coprécipitation et à préciser leur structure cristalline.

Les échantillons sont obtenus en coprécipitant les hydroxydes, à partir d'une solution nitrique des oxydes en quantité équimoléculaire; les précipités sont séchés à 180°C, et recuits à l'air à 1200°C. La_2NiO_4 est caractérisé par son spectre de rayons X (rayonnement K_α du fer), conforme aux données antérieures. Dans le cas du praséodyme et du néodyme, les réflexions du produit formé sont extrêmement voisines de celles de La_2NiO_4, et permettent de penser que nous sommes bien en présence d'un composé du type Pr_2NiO_4 ou Nd_2NiO_4.

Le tableau I regroupe les distances interréticulaires des trois composés formés. Nous constatons que les mêmes indices du type *h0l* caractérisent les raies homologues. Cependant, chaque raie *hkl* de La_2NiO_4 est dédoublée, dans le cas du praséodyme et du néodyme. L'introduction d'une déformation angulaire permet de rendre compte de ces doublets que l'on peut alors attribuer aux plans $h\bar{k}l$ et *hkl*. Suivant cette manière de voir, seul La_2NiO_4 est strictement quadratique, conformément au modèle K_2NiF_4 : Pr^{3+} et Nd^{3+} introduiraient, par suite de leur dimension plus petite que celle du lanthane, une très petite déformation du réseau de nos échantillons, ce qui entraîne, en toute rigueur, une indexation dans un système monoclinique. Les paramètres déduits de nos mesures sont rassemblés dans le tableau II; nous mettons en évidence une variation régulière du volume de maille, conformément à la contraction lanthanidique.

TABLEAU I.

	La_2NiO_4.		Pr_2NiO_4.		Nd_2NiO_4.	
h k l.	d.	$\frac{I}{I_0}$.	*d.*	$\frac{I}{I_0}$.	*d.*	$\frac{I}{I_0}$.
0 0 2.....	6,32₂	3	6,20₅	6	6,20	5
1 0 1.....	3,69₇	34	3,662	34	3,659	24
0 0 4.....	3,16₈	28	3,112	22	3,093	15
1 0 3.....	2,850	100	2,817	100	2,808	100
1 $\bar{1}$ 0.....	–	–	2,731	52	2,729	43
1 1 0.....	2,731	88	2,702	52	2,694	46
1 0 5.....	2,123	26	2,086	6	2,081	23
0 0 6.....	2,118	14	2,071	38	2,066	17
1 $\bar{1}$ 4.....	–	–	2,047	40	2,049	18
1 1 4.....	2,073	55	2,035	40	2,035	19
2 0 0.....	1 934	70	1,915	82	1,916	47
2 $\bar{1}$ 1.....	–	–	1,705	14	–	–
2 1 1.....	1,715	20	1,692	14	–	–
1 $\bar{1}$ 6.....	–	–	1,650	33	1,646	15
1 1 6.....	1,675	20	1,643	33	1,638	10
2 0 4.....	1,652	18	1,632	27	1,629	15
1 0 7.....	1,641	17	1,612	45	1,606	20
2 $\bar{1}$ 3.....	–	–	1,590	60	1,589	35
2 1 3.....	1,602	66	1,580	58	1,576	30
0 0 8.....	1,585	5	1,554	26	–	–

Nous noterons que ce type de réseau quadratique ne correspond pas obligatoirement à un composé rigoureusement stœchiométrique, ou comportant seulement le degré de valence 2 du nickel. En effet, nous avons réindexé les données expérimentales de Wold et coll. (7), relatives aux composés répondant d'après l'analyse aux formules $Nd_{1,67}Ni^{2+}_{0,72}Ni^{3+}_{0,41}O_{3,84}$ et $Nd_{1,75}Ni^{2+}_{0,57}Ni^{3+}_{0,43}O_{3,84}$. Les distances réticulaires proposées par ces auteurs sont en excellent accord avec le spectre d'un réseau type K_2NiF_4 (tableau II).

TABLEAU II.

Paramètres.	La_2NiO_4.	Pr_2NiO_4.	Nd_2NiO_4.	$Nd_xNi^{2+}_yNi^{3+}_zO_{3,84}$ (7).
a (Å).....	3,868	3,836	3,829	3,76₀
b (Å).....	–	3,836	3,829	–
c (Å)......	12,685	12,43	12,39	12,35
γ.........	–	90°,39	90°,72	–

Les paramètres cristallins de ces produits révèlent donc une contraction du volume de maille de Nd_2NiO_4. Cette diminution paraît normale si l'on considère, d'une part, qu'environ 10 % des sites occupés par Nd^{3+} sont vacants, d'après l'analyse chimique de Wold et coll., d'autre part, que le rayon ionique de Ni^{3+} est inférieur à celui de Ni^{2+}. Il est donc inutile de faire appel à un réseau monoclinique, d'ailleurs imparfaitement vérifié. Nous pouvons donc conclure que les structures de La_2NiO_4, Pr_2NiO_4 et Nd_2NiO_4 permettent une variation assez importante de la stœchio-

métrie et, en particulier, l'oxydation d'une fraction relativement importante des ions nickel.

Enfin, il est intéressant de remarquer que la réaction de formation de La_2NiO_4 et Pr_2NiO_4 est totale après recuit durant 24 h à 1200°C des coprécipités. Par contre, nous n'avons pas pu préparer par cette méthode Nd_2NiO_4 à l'état pur; ce composé est, dans nos essais, toujours associé à NiO et à un composé indéterminé.

En résumé, ce travail nous permet d'affirmer que les composés Pr_2NiO_4 et Nd_2NiO_4 existent; ils peuvent être obtenus par la méthode de coprécipitation; leur structure est conforme au modèle K_2NiF_4, mais peut subir quelques déformations par suite des variations du taux des lacunes et des rayons ioniques des éléments constitutifs de ces composés.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) J. Cassedanne, *Thèse*, Strasbourg, 1966.
(2) M. Daire et B. Willer, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 548.
(3) A. Rabenau et P. Eckerlin, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 304.
(4) M. Foëx, A. Mancheron et M. Line, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3027.
(5) M. Foëx, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 109.
(6) A. Smolenskii, V. M. Yudin et E. S. Sher, *Fiz. Tverd. Tela*, 4, 1962, p. 3350.
(7) A. Wold, B. Post et E. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4911.

*(Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg,
Laboratoire de Chimie générale,
1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude chimique et cinétique de la réaction entre le chlorure de thionyle et l'hexafluorure d'uranium.* Note (*) de MM. **Bernard Moncelon** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Georges Champetier.

Le gaz $SOCl_2$ réduit UF_6 gazeux à la température ordinaire. Les produits obtenus sont le β-pentafluorure d'uranium et le fluorure de thionyle. Le chlorofluorure de thionyle apparaît transitoirement et n'est pas totalement transformé dans le cas d'un défaut d'hexafluorure. La réaction, suivie par lecture continue de la pression, pour différents rapports de concentrations initiales $SOCl_2/UF_6$, est totale en 12 ou 20 h suivant les conditions de l'expérience.

D'après Calkins [1], la réduction à la température ordinaire de l'hexafluorure d'uranium liquide par le chlorure de thionyle conduit à la formation quantitative de tétrafluorure UF_4. La réduction en phase gazeuse a donné lieu à une étude systématique de notre part, à la température ordinaire, pour des rapports de concentrations initiales variables des réactifs en présence.

Dans tous les cas, le solide recueilli en fin de réaction, et analysé par radiocristallographie, a été identifié comme $UF_5\beta$. Cette phase blanche, très légèrement jaunâtre est assez mal cristallisée : c'est une poudre déposée en film fin sur les parois du volume réactionnel.

La phase gazeuse finale a été analysée par deux méthodes complémentaires : la spectrophotométrie dans l'infrarouge avec le « Perkin-Elmer » 337 et la microsublimation. La première méthode nous a permis de retrouver, outre les spectres d'absorption infrarouge connus de UF_6, $SOCl_2$ SOF_2 [[2], [3], [4]], les bandes d'absorption d'une autre catégorie de molécules que nous croyons pouvoir identifier comme SOFCl. La microsublimation est une méthode quantitative mise au point dans les services du C. E. A. [5], qui permet, moyennant un facile étalonnage préalable, d'identifier les corps en présence par leurs différentes températures de sublimation; elle nous a permis de déterminer en particulier avec une bonne précision la quantité de chlore libérée à chaque expérience, puisque ce corps ne présente aucune bande d'absorption infrarouge.

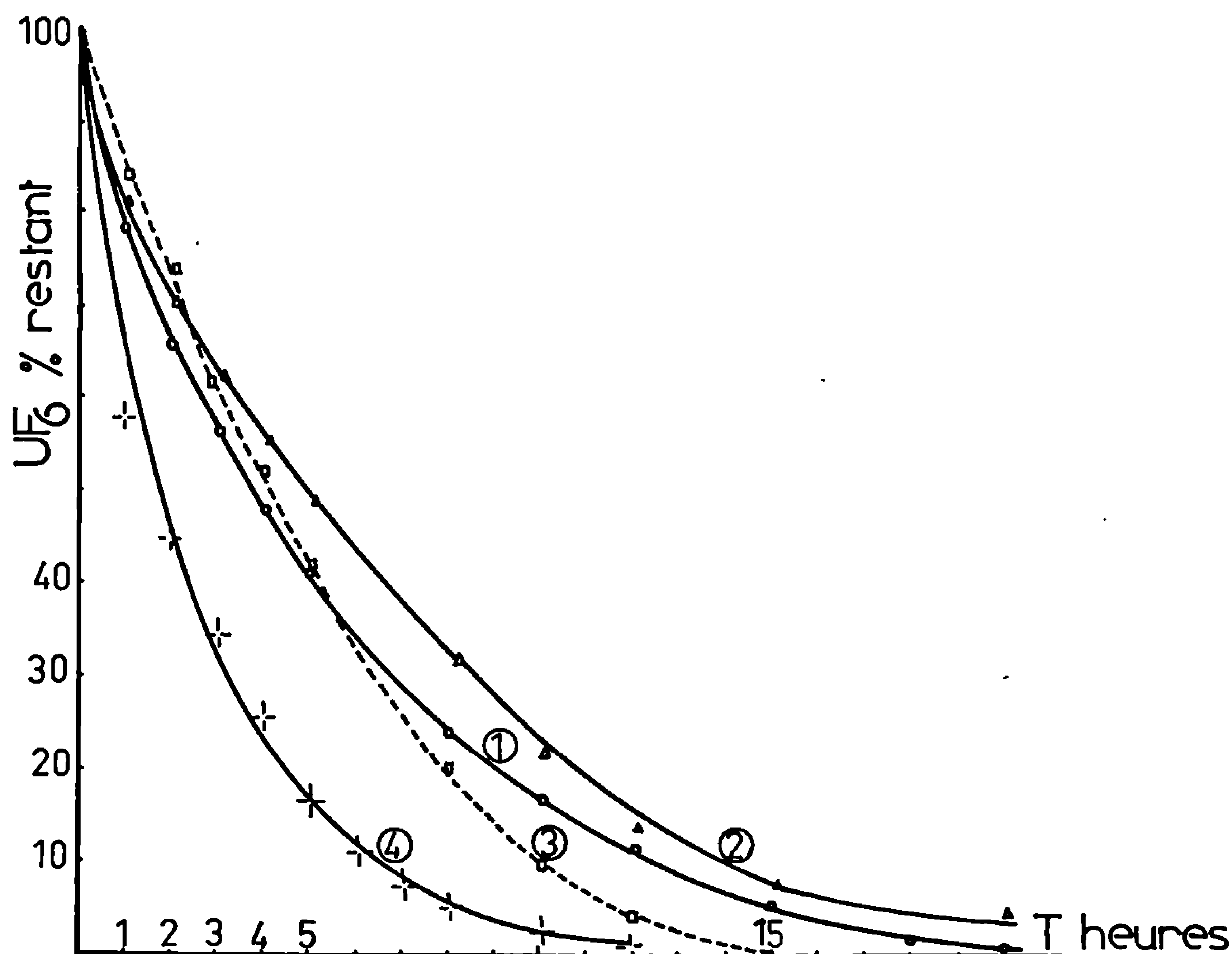
1. Étude chimique. — La réduction de l'hexafluorure d'uranium gazeux par le chlorure de thionyle gazeux peut être exprimée par le schéma global



$$SOCl_2 + 2\,UF_6 \rightleftharpoons 2\,UF_5 + SOF_2 + Cl_2.$$

a. Dans le cas d'un rapport de concentrations initiales $SOCl_2/UF_6 = 1/2$, la réduction se termine par la disparition quasi totale des produits de départ, tandis que la pression finale correspond bien à la formation de deux molécules gazeuses après la disparition des trois molécules introduites.

Dans le cas où 30 mm de $SOCl_2$ et 60 mm de UF_6 ont été mis en présence, nous avons retrouvé, après 20 h de réaction, en spectrophotométrie infrarouge, toutes les bandes d'absorption de SOF_2, tandis que $SOCl_2$ n'apparaît plus qu'à l'état de traces et que seule la bande fondamentale à 623 cm^{-1} de UF_6 est encore visible; par microsublimation, nous avons évalué à 5, 47



Cinétique des différentes réductions $x SOCl_2 + y UF_6$ à la température ambiante.

et 48 % les teneurs respectives du mélange gazeux final en UF_6, Cl_2 et SOF_2.

b. Pour un rapport de concentrations initiales $SOCl_2/UF_6 = 1/3$, la réaction précédente est inchangée, et la microsublimation nous a permis de retrouver la molécule de UF_6 en excès :



$$SOCl_2 + 3 UF_6 \rightarrow 2 UF_6 + SOF_2 + Cl_2 + UF_6.$$

c. Pour les mélanges équimoléculaires : $SOCl_2/UF_6 = 1$, la réaction change d'aspect. Si nous avons retrouvé par l'analyse spectrophotométrique de la phase gazeuse finale les bandes infrarouges de SOF_2 et $SOCl_2$, nous avons, en outre, décelé très nettement l'apparition d'un nouveau spectre d'absorption dont les bandes principales, situées vers 1300 et 520 cm^{-1}, sont intercalées entre des pics de $SOCl_2$ (1270 et 480 cm^{-1})

et de SOF_2 (1333 et 530 cm^{-1}) attribués à la vibration de la liaison S—O [4]. Nous pensons donc pouvoir conclure à la formation du chlorofluorure de thionyle SOFCl, dont l'existence a été plusieurs fois signalée [6].

Une autre série d'expériences pour $SOCl_2/UF_6 = 1$ consistait à suivre, au cours du temps, de manière continue devant le spectrophotomètre, l'apparition puis l'évolution des différentes bandes d'absorption.

L'apparition des pics attribués à SOFCl est beaucoup plus rapide que celle des pics de SOF_2 et ce n'est qu'après plusieurs heures de réaction que l'importance des bandes de SOF_2 est supérieure à celles de SOFCl. Il semble donc que dans tous les cas, la réaction de réduction ait lieu selon un processus à deux étapes :



$$SOCl_2 + UF_6 \rightarrow UF_5 + SOFCl + 1/2\,Cl_2,$$
$$SOFCl + UF_6 \rightarrow UF_5 + SOF_2 + 1/2\,Cl_2.$$

La seconde réaction est sans doute plus lente que la première et il est vraisemblable que le SOFCl formé transitoirement ne subsiste que dans le cas où un défaut de UF_6 ne permet pas une réduction totale.

La microsublimation de la phase gazeuse résultant de la réduction, pendant 15 h, de 40 mm de UF_6 par 40 mm de $SOCl_2$, vient apporter une confirmation supplémentaire : on retrouve, en effet, les pics de SOF_2, Cl_2 et $SOCl_2$, tandis qu'un quatrième pic s'intercale entre le chlore et le chlorure de thionyle : son attribution à SOFCl est en parfait accord avec les courbes de tensions de vapeurs des gaz en jeu.

d. Dans le cas d'un rapport de concentrations initiales $SOCl_2/UF_6 = 2$, les résultats de l'étude chimique précédente sont confirmés et l'on retrouve en fin de réaction la présence de SOFCl conjointement à $SOCl_2$ et SOF_2.

2. Étude cinétique. — Cette réaction, non instantanée, démarre dès la température ordinaire pour laquelle toute notre étude a été effectuée. Les vitesses de réaction sont déjà importantes : la cinétique est beaucoup plus rapide que celle de la réduction de UF_6 par SO_2 [7]. Pour chacun des rapports de concentrations initiales $SOCl_2/UF_6$, nous avons exprimé nos résultats, en fonction du temps, en calculant le rendement de la réaction comme le rapport de la dépression instantanée par la dépression finale théorique $P_{f\,th}$, soit

$$\rho = \frac{100\,(P_i - P_t)}{P_i - P_{f\,th}},$$

P_i et P_t étant les pressions à l'instant initial et à l'instant *t*. Cette dépression finale théorique correspond toujours à la moitié des molécules de UF_6 introduites dans les conditions stœchiométriques.

Pour plus de commodité, et avoir en particulier un aspect de courbes semblables à celles de la réduction par SO_2 [7], nous avons calculé, en fait, le complément à 100 % de ce rendement, qui est finalement proportionnel à une quantité de UF_6 n'ayant pas réagi au temps *t*.

Tous ces résultats ont été illustrés par les courbes jointes (*fig.* 1, courbes 1 à 4 correspondant aux cas *a*, *b*, *c*, *d* précédents).

Bien que les conditions expérimentales soient légèrement différentes, en particulier les pressions d'introduction varient dans chacun des cas envisagés, nous avons cru bon de représenter les courbes de cinétique sur un même graphique; on constate ainsi que la vitesse de disparition de UF_6 augmente avec la concentration en $SOCl_2$, ce qui paraît naturel, et la réduction de l'hexafluorure est alors totale en 12 h.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

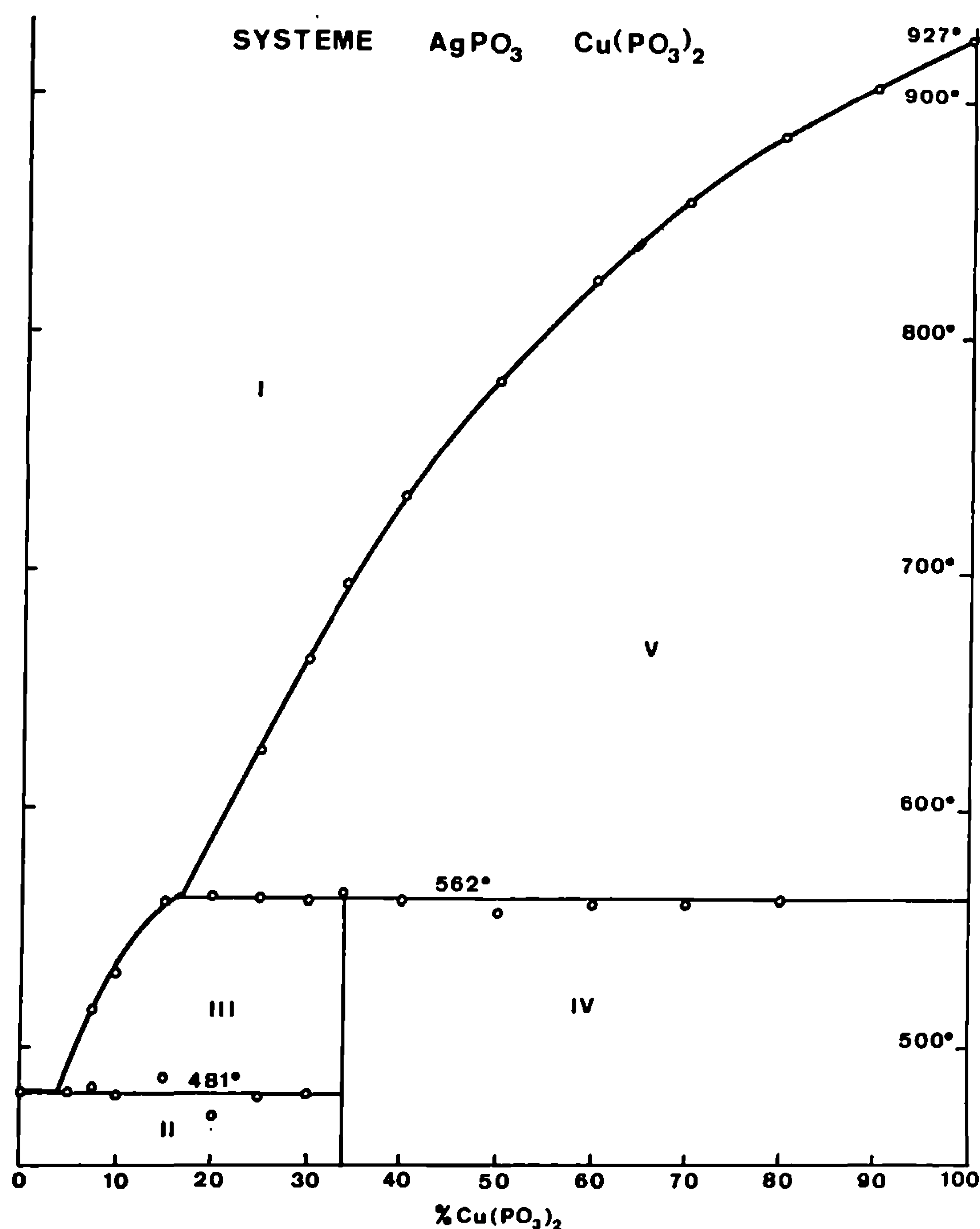
(1) V. P. Calkins, C. D.-O. 350, n° 4, 1945.
(2) R. Bougon, Rapport C. E. A. n° 3.235, 1967.
(3) R. J. Gillespie et E. A. Robinson, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2171.
(4) J. K. O'Loane et M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1955, p. 23-27.
(5) P. Delvalle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1611.
(6) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, XIII, 1960, p. 1532.
(7) B. Moncelon, J. Lucas et T. Kikindai, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1855.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier*, 75-*Paris*, 3e
et *Département de Physicochimie,*
C. E. N., 91-*Saclay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système métaphosphate d'argent-métaphosphate de cuivre.* Note (*) de M[lle] MARGUERITE LAÜGT, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du système $AgPO_3$-$Cu(PO_3)_2$ met en évidence l'existence d'un seul composé défini : $CuAg_2(PO_3)_4$. Ce composé est monoclinique avec une maille : $a = 9,524$, $b = 13,180$, $c = 7,771$, $\beta = 95°,52$, contenant quatre unités moléculaires. Ce sel est un polyphosphate en chaînes infinies, qui cristallise dans l'un des groupes d'espace Cc ou C^2_c.

DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE $AgPO_3$-$Cu(PO_3)_2$. — Ce diagramme a été établi par la méthode d'analyse thermique différentielle en montée de température. Nous avons utilisé comme échantillons des mélanges de



métaphosphate d'argent et de métaphosphate de cuivre préalablement calcinés à 440°C pendant 7 jours. Au cours de ce recuit, les mélanges ont été fréquemment homogénéisés. La figure donne la représentation graphique de ce diagramme, explicité par les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Composition des zones numérotées de la figure.

I..................	Liquide
II..................	$AgPO_3 + CuAg_2(PO_3)_4$
III..................	$CuAg_2(PO_3)_4$ + Liquide
IV..................	$CuAg_2(PO_3)_4 + Cu(PO_3)_2$
V..................	$Cu(PO_3)_2$ + Liquide

TABLEAU II.

Caractéristiques thermiques du diagramme.

Fusion de $AgPO_3$..................	482°C ± 4°C
Palier eutectique E_1................	481 ± 4
» péritectique..................	562 ± 4
Fusion de $Cu(PO_3)_2$................	927 ± 2

Ce diagramme met en évidence l'existence d'un seul composé défini, comme dans les diagrammes $Cu(PO_3)_2$-KPO_3 (1) et $Cu(PO_3)_2$-$NaPO_3$ (2). Ce composé $CuAg_2(PO_3)_4$ est à fusion non congruente, alors que $CuK_2(PO_3)_4$ et $CuNa_2(PO_3)_4$ sont à fusion congruente. L'analyse par chromatographie sur couche mince de cellulose montre qu'il s'agit d'un polyphosphate en chaîne infinies.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $CuAg_2(PO_3)_4$. — Cette étude a été effectuée sur une poudre préparée suivant le schéma réactionnel



$$Cu(PO_3)_2 + 2\,AgPO_3 \rightarrow CuAg_2(PO_3)_4.$$

Le mélange initial a été calciné à 500°C pendant plusieurs jours.

L'indexation du diagramme de poudre, effectué sur chambre de Guinier à la longueur d'onde du cobalt, conduit aux paramètres suivants :

$$a = 9{,}524 \pm 0{,}003\ \text{Å},$$
$$b = 13{,}180 \pm 0{,}004\ \text{Å},$$
$$c = 7{,}771 \pm 0{,}003\ \text{Å},$$
$$\beta = 95^\circ{,}52 \pm 0^\circ{,}05.$$

Les règles d'extinction observées sont les mêmes que dans les cas de $CuK_2(PO_3)_4$ et $CuNa_2(PO_3)_4$: elles conduisent aux groupes d'espace Cc ou $C\frac{2}{c}$.

h, k, l	existent pour		$h + k = 2n$,
$h, 0, 0$	»	»	$h = 2n$,
$0, k, 0$	»	»	$k = 2n$,
$h, 0, l$	»	»	$h = 2n$ et $l = 2n$.

Le tableau III donne le dépouillement du diagramme de poudre de $CuAg_2(PO_3)_4$.

TABLEAU III.

Dépouillement du diagramme de poudre $CuAg_2(PO_3)_4$.

h k l.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$
1 1 0.....	–	7,69	–
0 2 0.....	6,59	6,59	11
1 1 $\bar{1}$.....	5,69	5,68	10
1 1 1.....	5,26	5,25	9
0 2 1.....	5,02	5,02	59
2 0 0.....	–	4,74	–
1 3 0.....	3,99	3,99	37
0 0 2.....	3,87	3,87	100
2 2 0.....	–	3,85	–
1 3 $\bar{1}$.....	–	3,60	–
1 1 $\bar{2}$.....	3,57	3,57	17
2 2 $\bar{1}$.....	–	3,56	–
1 3 1.....	3,49	3,49	7
1 1 2.....	–	3,35	–
2 2 1.....	3,34	3,34	15
0 2 2.....	–	3,33	–
0 4 0.....	3,30	3,30	90
2 0 $\bar{2}$.....	3,15	3,15	75
3 1 0.....	3,07	3,07	9
0 4 1.....	3,03	3,03	48
3 1 $\bar{1}$.....	2,954	2,952	23
2 0 2.....	2,866	2,865	33
2 2 $\bar{2}$.....	–	2,841	–
1 3 $\bar{2}$.....	2,832	2,833	36
3 1 1.....	2,770	2,768	55
1 3 2.....	2,722	2,721	43
2 4 0.....	–	2,705	–
2 2 2.....	–	2,627	–
2 4 $\bar{1}$.....	2,600	2,599	74
3 3 0.....	2,565	2,565	59
1 5 0.....	–	2,540	–
3 1 $\bar{2}$.....	2,521	2,524 }	41
2 4 1.....	–	2,511 }	
0 4 2.....	–	2,508 }	
1 1 $\bar{3}$.....	2,506	2,505 }	41
3 3 $\bar{1}$.....	2,492	2,494 }	
1 5 $\bar{1}$.....	–	2,431	–
0 2 3.....	2,400	2,401 }	
1 5 1.....	2,395	2,395 }	
1 1 3.....	–	2,389 }	20
3 3 1.....	2,379	2,380 }	
4 0 0.....	2,369	2,370 }	
3 1 2.....	2,304	2,303	20
2 4 $\bar{2}$.....	2,277	2,276	9
4 2 0.....	–	2,230	–
2 2 $\bar{3}$.....	–	2,224	–
3 3 $\bar{2}$.....	2,218	2,219	61
1 3 $\bar{3}$.....	–	2,206	–
4 2 $\bar{1}$.....	2,196	2,196 }	9
0 6 0.....	2,196	2,196 }	
2 4 2.....	2,162	2,162	11
1 5 $\bar{2}$.....	–	2,148	–
1 3 3.....	–	2,126	–
4 0 $\bar{2}$.....	2,113	2,113 }	7
0 6 1.....	2,113	2,113 }	
1 5 2.....	–	2,098	–
4 2 1.....	2,092	2,093	9
3 1 $\bar{3}$.....	–	2,073	–
2 2 3.....	–	2,068	–
3 3 2.....	2,064	2,065	23
0 4 3.....	2,029	2,030	6
3 5 0.....	–	2,024	–
4 2 $\bar{2}$.....	–	2,012	–
2 6 0.....	–	1,9930	–
3 5 $\bar{1}$.....	1,9886	1,9884	12

Les intensités observées sont proportionnelles aux poids de pics décalqués sur un diagramme de poudre effectué sur « Philips Norelco » à la longueur d'onde du cuivre.

La similitude des paramètres des mailles et des groupes d'espace permet d'affirmer l'isomorphie de $CuAg_2(PO_3)_4$ et de $CuNa_2(PO_3)_4$.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) M. LAÜGT, J.-C. GUITEL, A. DURIF et C. MARTIN, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 741.

(2) M. LAÜGT, A. DURIF et C. MARTIN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1700.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, 38-*Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des organocadmiens.* Note (*) de MM. **Jacques Chenault** et **Frank Tatibouët**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition d'hexaméthylphosphotriamide dans les solutions d'organocadmiens classiques préparés *in situ* dans l'éther, conduit à la formation d'un complexe de l'halogénure de magnésium et à la libération de l'organocadmien pur symétrique.

L'action des dialkyleadmiens sur les isocyanates conduit à une trimérisation de ceux-ci.

A. Par addition d'hexaméthylphosphotriamide dans une solution d'organocadmien préparé *in situ* dans l'éther :



$$\text{« RMgBr »} + 1/2\,CdBr_2 \rightarrow 1/2\,R_2Cd + MgBr_2,$$

nous avons constaté l'apparition d'une tache blanchâtre disparaissant rapidement sous l'effet du brassage. En solution très diluée dans l'éther (environ 0,2 M) il se forme des cristaux qui disparaissent peu à peu. Ce phénomène se rapproche de celui observé par J. Fauvarque [1], lors de l'addition d'hexaméthylphosphotriamide à une solution de magnésien dans l'éther, soit une précipitation de cristaux suivie d'un phénomène de démixion, avec formation d'une phase initialement liquide qui cristallise par la suite. Une différence toutefois est à noter. Dès le début, lors de la formation de R_2Cd, nous observons un phénomène de démixion qui n'existe pas dans le cas du magnésien à concentration équivalente. La phase lourde ainsi formée augmente de volume durant l'addition de HMPT, et le milieu réactionnel s'échauffe notablement. Lorsque la quantité de HMPT est double de celle du magnésien, on observe la solidification totale de la phase lourde, celle-ci passant d'abord par un état visqueux, puis pâteux. La cristallisation est très exothermique et fait refluer l'éther. Par filtration sous azote sur verre fritté, on peut facilement isoler le précipité formé qui correspond à $MgBr_2\,(HMPT)_2$.

Le filtrat éthéré est évaporé sous vide; le résidu constitue du cadmien symétrique brut de pureté relativement bonne. On ne trouve, par spectrophotométrie infrarouge, aucune trace de HMPT ou de $MgBr_2$ complexé par de l'éther ou de l'HMPT.

Par distillation sous vide, sous courant d'azote et sous une pression de l'ordre de 12 mm de mercure, on obtient le cadmien symétrique R_2Cd pur, identique à celui obtenu par Krause [2].

La distillation sous une pression inférieure au millimètre de mercure donne un rendement meilleur qui, dans le cas du dibutyl-cadmium, atteint 84 % par rapport au magnésien dosé.

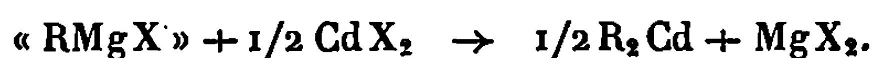
Nous avons ainsi préparé du diméthyl, diéthyl, dipropyl et dibutylcadmium, qui ont été identifiés par spectrophotométrie infrarouge, dosage du cadmium au polarographe et dosage du carbure dégagé (méthode de Zerewitinoff).

La préparation du diphényl-cadmium ne donne pas de résultat analogue, car il est entraîné dans la phase lourde et semble cristalliser avec elle. Le dosage du précipité par volumétrie donne comme formule probable :



$$(MgBr_2)\,(HMPT)_4,\ Cd\,(C_6H_5)_2.$$

B. Action des organocadmiens sur les isocyanates. — Nous envisagerons d'abord l'action des dialkylcadmiens préparés selon la méthode habituelle :



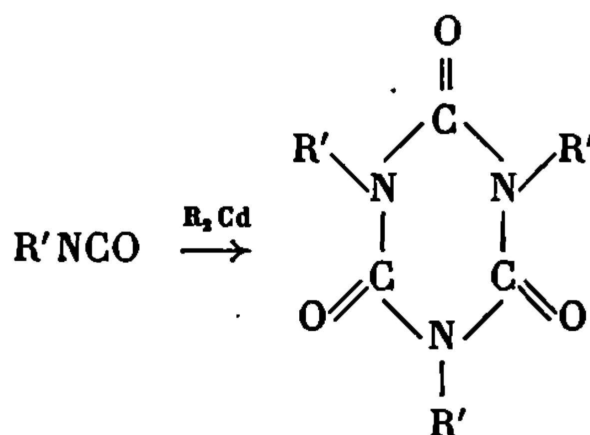
$$\text{« } RMgX \text{ »} + 1/2\,CdX_2 \rightarrow 1/2\,R_2Cd + MgX_2.$$

Alors que les magnésiens conduisent d'une façon générale à l'amide correspondant :



$$\text{« } RMgX \text{ »} + R'NCO \rightarrow R'NHCOR,$$

les dialkylcadmiums conduisent d'une façon générale à une trimérisation,



qui est identique à celle observée lorsqu'on ajoute certains catalyseurs ([3]). L'identification des trimères obtenus se fait facilement par spectrophotométrie infrarouge.

Nous avons ajouté à la température ambiante des isocyanates aliphatiques et aromatiques à des solutions d'organocadmiens préparés *in situ* dans l'éther. Dans le cas de C_6H_5NCO et de $C_{10}H_7NCO$, on constate au bout de très peu de temps, l'apparition d'un précipité cristallin qui, par filtration directe ou après hydrolyse du cadmien, correspond au trimère de l'isocyanate de départ. Nous avons ainsi mis en présence :

	R.			
R_2Cd.	C_2H_5NCO.	C_4H_9NCO.	C_6H_5NCO.	$C_{10}H_7NCO$.
C_2H_5.........	–	–	Trimère	–
C_3H_7.........	–	–	»	–
C_4H_9.........	Trimère	Trimère	»	Trimère

On obtient le même résultat que précédemment, en faisant réagir dans l'éther un cadmien symétrique tel que le dibutyl-cadmium préparé et isolé comme il est détaillé plus haut, sur un isocyanate, tel que l'isocyanate de phényle.

Dans le cas des organocadmiens aromatiques, la réaction est différente et ne se produit qu'à basse température. Le rendement en trimère n'est plus quantitatif et d'autres produits de réaction apparaissent, qui deviennent d'autant plus importants que la température augmente. Leur nature et leur mode de formation sont à l'étude.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) J. Fauvarque, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences de Paris, 1964.
(2) E. Krause, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 50, 1917.
(3) B. Taub et C. E. Mc Ginn, *Dyestuffs*, 263, décembre 1958.

(Faculté des Sciences,
La Source, 45-Orléans, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Problèmes de corrélation dans les réactions d'acétolyse des éthers.* Note (*) de Mme Solange Coffi-Nketsia, MM. Alain Kergomard et Henri Tautou, présentée par M. Henri Normant.

Dans des Communications précédentes [(1), (2), (3)], nous avons indiqué que les éthers peuvent subir trois types d'acétolyse, caractérisés par les coupures des espèces suivantes :

a. Oxonium $R-\overset{+}{O}(H)-R'$: Réaction 1 (constante de vitesse k_1), en présence d'acide perchlorique.

b. Oxonium $R-\overset{+}{O}(Ac)-R'$: Réaction 2 (constante de vitesse k_2), en présence d'acide perchlorique et d'anhydride acétique.

c. Éther lié au solvant par liaison hydrogène $R-O(\cdots AcOH)-R'$: Réaction 3 sans acide perchlorique, ni anhydride acétique.

Nous poursuivons ici la comparaison des vitesses d'acétolyse d'un certain nombre d'éthers.

Foote (4) a montré que certains arylsulfonates d'alcools secondaires et primaires obéissent à une relation empirique entre les logarithmes des constantes de vitesse (relativement à celle du tosylate de cyclohexyle) et les fréquences de vibration des dérivés carbonylés correspondant aux alcools,

$$\log k_{(\mathrm{rel})} = -0{,}132\,(\nu_{C=O} - 1716).$$

Nous nous bornons ici à donner des résultats montrant qu'une relation analogue s'applique pour la réaction 2 d'acétolyse de quelques éthers primaires et secondaires, en laissant de côté les cas plus complexes étudiés par Schleyer (5). Nous avons pris indifféremment des éthers méthyliques ou éthyliques, la variation des constantes de vitesse étant très faible quand on passe des uns aux autres.

Dans le tableau, nous donnons les valeurs des constantes k_1 et k_2 de divers éthers et les fréquences de vibration des dérivés carbonylés correspondants. Les déterminations ont été effectuées à 25°.

On peut déjà remarquer que la coupure selon la réaction 3 a été observée pour des éthers d'alcools correspondant à des carbonyles de fréquence de vibration inférieure à 1660 cm^{-1} (exemple de l'éther méthylique du

TABLEAU.

Constantes de vitesse d'acétolyse k_1 et k_2, à 25°, de divers éthers et fréquences de vibration des dérivés carbonylés correspondants.

Éthers.	N°	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).	k_1 (mole^{-1}.l.s^{-1}).	k_2 (mole^{-2}.l^2.s^{-1})
Méthylique du				
cyclohexanol	1	1716 (4)	10^{-5}	$1,6.10^{-2}$
alcool benzylique	2	1709 (6)	$1,7.10^{-5}$	0,301 (3)
alcool méthyl-4 benzylique	3	1700	$1,0.10^{-3}$	4,10 (3)
alcool méthoxy-4 benzylique	4	1690 (7)	1,55	– (3)
butanol-2	5	1721 (8)	–	$2,1.10^{-2}$ (12)
cycloheptanol	6	1705 (9)	5.10^{-4}	0,5
phényl-1 éthanol	7	1680 (7)	6.10^{-3}	0,53
benzhydrol	8	1664 (10)	1,07	1,14 (3)
Éthylique du				
propanol-2	9	1718 (8)	–	$2,5.10^{-2}$ (13)
méthyl-3 butanol-2	10	1718 (8)	–	$6,4.10^{-2}$ (13)
diméthyl-3.3′ butanol-2	11	1710 (8)	–	$4,5.10^{-2}$ (13)
Dibutylique normal	12	1737 (11)	–	10^{-5}

diméthyl-4.4′ benzhydrol correspondant à une fréquence de 1 659 cm^{-1}) [(3), (10)].

On voit aussi que la réaction 1 devient très lente à partir des éthers d'alcools correspondant à des carbonyles de fréquence supérieure à 1715 cm^{-1}. Cette faible gamme de fréquences ne permet pas d'étudier la corrélation de Foote pour cette réaction.

Par contre, pour les constantes k_2, la corrélation s'applique assez bien. On obtient une droite de pente — 0,16 qui passe par les points représentatifs des éthers (1, 2, 3 et 6).

Deux points se placent très nettement en dessous de la droite (éthers 7 et 8). L'éther du benzhydrol devrait avoir une vitesse de l'ordre de 10^5 mole^{-2}.l^2.s^{-1} au lieu de la valeur expérimentale 1,14 mole^{-2}.l^2.s^{-1}. Ce ralentissement a déjà été attribué à l'empêchement stérique (3). On fait la même constatation pour l'éther du phényl-1 éthanol dont la vitesse calculée est de l'ordre de 10^3 mole^{-2}.l^2.s^{-1}, au lieu de la valeur expérimentale de 0,53 mole^{-2}.l^2.s^{-1}.

Comme pour le benzhydrol, cet encombrement n'existe plus pour la réaction 1. En effet si l'on compare les constantes de vitesse pour les éthers, du phényl-1 éthanol et de l'alcool benzylique, on trouve un rapport de 350 pour les constantes k_1 et de 1,8 pour les constantes k_2. Le rapport correspondant pour l'acétolyse, à 50°, des chlorures est égal à 380 [(14), (15)].

La corrélation de Foote ne s'applique évidemment pas aux éthers d'alcools tertiaires. D'autres comparaisons beaucoup moins générales sont

cependant possibles. Pour l'éther éthylique de l'alcool butylique tertiaire on trouve les constantes :

$$k_1 = 3,8.10^{-2} \text{ mole}^{-1}.\text{l}.\text{s}^{-1}, \qquad k_2 = 0,45 \text{ mole}^{-2}.\text{l}^2.\text{s}^{-1}.$$

Si l'on compare la valeur de k_2 avec celle de l'éther benzylique on trouve un rapport anormalement faible de 1,5. En effet, l'acétolyse (à 50°) des chlorures correspondants [([15]), ([16])] donne un rapport de vitesse égal à 185. Par contre, le rapport correspondant des constantes k_1 est d'environ 2 200; on voit que l'acétolyse des éthers, selon la réaction 2, pour l'alcool butylique tertiaire est, elle aussi, très sensible à l'empêchement stérique.

Les comparaisons de vitesses précédentes nous permettent d'aborder un problème spécifique des solvolyses des éthers dissymétriques ROR′, celui du côté de la coupure. Pour les éthers du tableau, on a toujours admis implicitement que la coupure n'avait pas lieu du côté du groupement méthyle ou éthyle. La question se pose pour les éthers suivants :

Éther éthylique du diméthyl-7.7 norbornanol-1 (1). — On peut attendre en effet, une coupure très lente du côté norbornylique puisque le rapport des vitesses, à 25°, dans l'éthanol aqueux à 80 %, est de 10^{13} ([17]) entre le bromure de butyle tertiaire et le bromo-1 norbornane. Or pour l'éther 1, nous trouvons à 25° la valeur $k_2 = 1,6.10^{-3}$ mole^{-2}.l^2.s^{-1}. Cette constante de vitesse est tout à fait explicable, si l'on admet la coupure du côté éthyle [acétaldéhyde $\nu_{C=O} = 1730$ cm^{-1} ([6])].

Éther éthylique du méthyl-4 bicyclo-(2.2.2) octanol-1 (2). — On trouve

$$k_1 = 7.10^{-6} \text{ mole}^{-1}.\text{l}.\text{s}^{-1}, \qquad k_2 = 1,6.10^{-2} \text{ mole}^{-2}.\text{l}^2.\text{s}^{-1}.$$

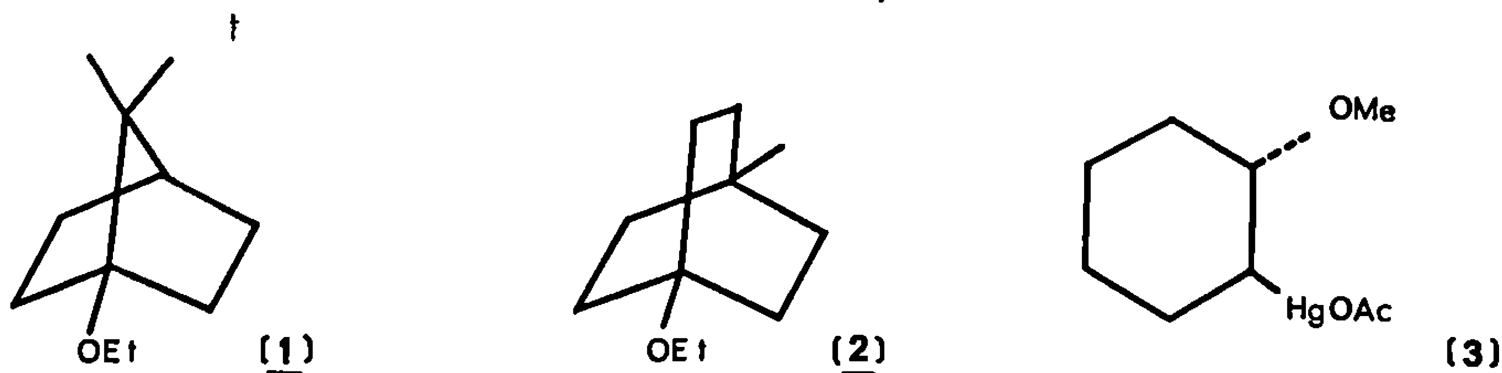
Ces valeurs montrent que les coupures ne peuvent pas avoir lieu du côté du groupement éthyle.

Le rapport des vitesses k_1 entre l'éther éthylique de l'alcool butylique tertiaire et l'éther 2 est égal à $5,5.10^3$. Pour les solvolyses des bromures de butyle tertiaire et du bicyclo-(2.2.2) octanol-1, dans l'éthanol aqueux à 80 % et à 25° ([17]), on trouve un rapport de 10^6, soit 200 fois plus fort. On pourrait admettre qu'une partie de cet effet est due au groupement méthyle.

Éthers de l'alcool butylique normal. — Nous avons également étudié l'acétolyse selon la réaction 2 des éthers méthylique et éthylique du butanol-1. Les valeurs respectives des constantes de vitesse k_2 sont 10^{-5} et $1,4.10^{-5}$ mole^{-1}.l.s^{-1}. Les faibles différences entre les constantes de vitesse et les fréquences de vibration des aldéhydes correspondants [formaldéhyde : 1728 cm^{-1} ([6]), acétaldéhyde : 1730 cm^{-1} ([6]), butyraldéhyde : 1 737 cm^{-1} ([11])] ne permettent pas de tirer une conclusion immédiate quant au côté de la coupure.

D'autre part, les produits de la réaction contiennent une fraction importante d'acétate de butyle secondaire, indiquant une transposition.

Trans-MÉTHOXY-1 ACÉTOXYMERCURI-2 CYCLOHEXANE (3) ([18]). — La fréquence de vibration de la diacétoxymercuri-1.3 propanone étant égale à 1616 cm^{-1} ([19]), on pouvait attendre des réactions d'acétolyse du type 3 pour cet éther (3). Nous avons constaté ([20]) que la réaction avait effectivement lieu sans acide perchlorique et qu'elle fournissait le *trans*-acétoxy-1 acétoxymercuri-2 cyclohexane ([21]).



(*) Séance du 7 octobre 1968.

(1) A. M. AVEDIKIAN, J. CHAPUT, S. COFFI-NKETSIA, J. DAUSQUE, A. KERGOMARD, J. M. RONDIER et H. TAUTOU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 95.
(2) A. M. AVEDIKIAN, A. KERGOMARD et J. M. RONDIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1430.
(3) S. COFFI-NKETSIA, A. KERGOMARD et H. TAUTOU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2788.
(4) C. S. FOOTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1853.
(5) P. VON R. SCHLEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1854.
(6) J. DUPIREUX, *Bull. Soc. chim. belges*, 66, 1957, p. 218.
(7) K. NAKANISHI, *Infra-red Absorption spectroscopy-practical*, Nankodo Cy., Tokio, 1964, p. 166-168.
(8) S. WINSTEIN et H. MARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1120.
(9) P. VON R. SCHLEYER et R. D. NICHOLAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 182.
(10) N. FUSON, M. L. JOSIEN et E. M. SHELTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2526.
(11) *Documentation of molecular spectroscopy*, Butterworths, n° 1264.
(12) J. CHAPUT, *Thèse D. I.*, Clermont-Ferrand, 1964.
(13) J. M. RONDIER, *Thèse D. I.*, Clermont-Ferrand, 1966.
(14) J. STEIGMAN et L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2536.
(15) L. RICCOLONI, G. BARBIERI et A. PIGNEDOLLI, *Ricerca Sci.*, 23, 1953, p. 415.
(16) E. GRUNWALD et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 846.
(17) R. G. FORT Jr et P. VON R. SCHLEYER, *Advan. Alicyclic Chem.*, Academic Press, New-York, 1, 1966, p. 284.
(18) J. ROMEYN et G. F. WRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 623.
(19) W. L. WATERS et E. F. KIEFER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6261.
(20) Le travail expérimental a été réalisé par Mme S. Vincent.
(21) A. G. BLOOK et G. F. WRIGHT, *Can. J. Res.*, 28 B, 1950, p. 623.

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand,*
Laboratoire de Chimie organique III,
17 *ter, rue Paul-Collomp,* 63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les alkyl-phénols : effet de la liaison hydrogène et de l'encombrement stérique sur l'absorption infrarouge du* OH *et sur le* R_f *en chromatographie sur couches minces.* Note (*) de MM. **Fernand Caujolle**, **Dang Quoc Quan** et **François Fauran**, présentée par M. Henri Normant.

On a mesuré pour une série d'alkyl-phénols, la variation $\Delta\nu_{OH}$ de la fréquence d'élongation en infrarouge entre l'état de solution diluée et l'état liquide, le R_f en chromatographie sur couches minces de silice, d'où l'on déduit le coefficient de partage α du phénol entre la phase fixe hydratée et la phase organique mobile. Une relation linéaire existe entre $\Delta\nu_{OH}$ et α, ce qui s'explique par la liaison hydrogène, elle-même influencée par l'encombrement stérique de la molécule de phénol.

Récemment l'un de nous a étudié la fixation sur la sérumalbumine bovine de quelques alkyl-phénols : le taux de fixation croît avec l'encombrement du substituant alkylé ([1]). Il est constaté que le R_f en chromatographie sur couches minces de silice avec le mélange benzène-méthanol 95/5 croît également dans le même sens ([1]).

Nous avons essayé de généraliser cette donnée en utilisant la spectrométrie infrarouge. Coggeshall ([2]) a montré que la diminution $\Delta\nu_{OH}$ de la fréquence d'élongation du OH dans divers phénols, quand on passe de l'état de solution diluée à l'état liquide, décroît à mesure que croît l'encombrement en ortho du groupement hydroxyle.

Nous avons mesuré pour une série d'alkyl-phénols, d'une part, $\Delta\nu_{OH}$ en infrarouge, et d'autre part, le R_f en chromatographie sur couches minces de silice dans des conditions déjà décrites ([1]). Les résultats sont réunis dans le tableau et le graphique 1.

Il ressort des résultats expérimentaux qu'en première approximation $\Delta\nu_{OH}$ décroît et R_f croît, quand augmente l'encombrement en ortho de OH. Sur le graphique 1, se situent aux ordonnées supérieures les phénols (I) et (II) (1-7) non substitués en ortho, aux ordonnées moyennes les phénols (III) et (IV) (8-15) monosubstitués en ortho, aux ordonnées inférieures les phénols (V) (16-18) bisubstitués, en *o* et *o'*.

Une analyse des résultats à l'intérieur d'une même série (I), (II), (III), ... montre que l'encombrement du substituant alkylé ne joue pas uniquement en ortho du OH, mais l'effet dans les autres positions (méta ou para) est nettement plus faible qu'en ortho.

La courbe de variation de R_f en fonction de $\Delta\nu$ (*fig.* 1) montre que R_f est une fonction décroissante, mais non linéaire de $\Delta\nu$. L'allure hyperbolique de la courbe incite à considérer une autre variable, directement

TABLEAU.

$\Delta\nu_{OH}$(I. R.), R_f(C. C. M.) *et coefficient de partage des alkyl-phénols.*

Structure.		R.	$\nu_{OH}^{CCl_4}$.	ν_{OH}^{liq}.	$\Delta\nu_{OH}$.	R_f.	$K_\alpha \left(=\frac{1}{R_f}-1\right)$.
(I) R–C6H4–OH	1...	H	3 610	3 340	270	–	–
	2...	Me	3 610	3 345	265	0,45	1,22
	3...	Et	3 605	3 350	255	0,48	1,08
	4...	*i*-Pr	3 610	3 350	255	0,48	1,08
	5...	*t*-Bu	3 610	3 390	220	0,52	0,92
(II)	6...	Me	3 620	3 345	265	0,43	1,32
	7...	*i*-Pr	3 620	3 350	270	0,46	1,17
(III)	8...	Me	3 620	3 420	200	0,51	0,96
	9...	Et	3 610	3 450	160	0,52	0,92
	10...	*i*-Pr	3 610	3 470	140	0,59	0,69
	11...	*t*-Bu	3 610	3 530	80	0,64	0,56
(IV)	12...	Me	3 615	3 460	155	0,53	0,89
	13...	Et	3 610	3 455	155	0,56	0,78
	14...	*i*-Pr	3 620	3 480	130	0,60	0,67
	15...	*t*-Bu	3 610	3 545	65	0,64	0,56
(V)	16...	Me	3 620	3 560	60	0,70	0,43
	17...	*i*-Pr	3 625	3 585	40	0,80	0,25
	18...	*t*-Bu	3 650	3 650	0	0,85	0,18

Notations :

$\nu_{OH}^{CCl_4}$: fréquence d'élongation du OH, en solution 0,2 mol/l ($\pm$ 10 cm^{-1});

ν_{OH}^{liq} : fréquence d'élongation de OH, à l'état liquide ou surfondu ($\pm$ 10 cm^{-1});

$\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH}^{CCl_4} - \nu_{OH}^{liq}$ ($\pm$ 20 cm^{-1})
(mesures avec « Beckmann » I. R. 10, par F. Sournies);

R_f : en chromatographie ascendante sur « silicagel G. Merck », éluant C_6H_6-MeOH 95/5; révélateur : acide phosphomolybdique 5 % dans EtOH ([4]) (par A. Alvinerie);

α : coefficient de partage du phénol entre la phase fixe (silice hydratée) et la phase mobile (organique); K, constante dépendant du support.

liée au R_f : c'est le coefficient de partage α du soluté phénol entre la phase fixe aqueuse (silice hydratée) et la phase organique mobile (essentiellement benzénique); α est donné à un facteur constant près par

$$K\alpha = \frac{1}{R_f} - 1 \quad \text{[K, constante dépendant du support ([3])].}$$

En portant $K\alpha$ en fonction de $\Delta\nu_{OH}$, on obtient un graphique pratiquement linéaire (*fig.* 2).

Une relation aussi simple entre deux phénomènes si différents conduit à penser qu'ils découlent d'une même cause : la liaison hydrogène. En effet, $\nu_{OH}^{CCl_4}$ en solution étendue correspond à la vibration d'élongation du O—H libre (monomère), ν_{OH}^{liq} à l'état liquide de la vibration d'élongation du OH associé par liaison hydrogène intermoléculaire ([2]).

$\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH}^{CCl_4} - \nu_{OH}^{liq}$ mesure la force de la liaison entre H de OH d'une molécule et l'oxygène d'une autre molécule; cette force décroît quand la longueur de la liaison hydrogène croît, donc quand croît l'encombrement stérique de la molécule de phénol, principalement mais pas uniquement en ortho de la fonction phénol.

Quant au coefficient de partage α du phénol entre phase aqueuse et phase organique, il croît avec l'affinité pour l'eau de la molécule de phénol, donc avec la facilité de la liaison hydrogène entre le phénol et l'eau de la silice hydratée, donc décroît quand croît l'encombrement stérique du phénol; d'autre part, ce coefficient de partage décroît quand croît

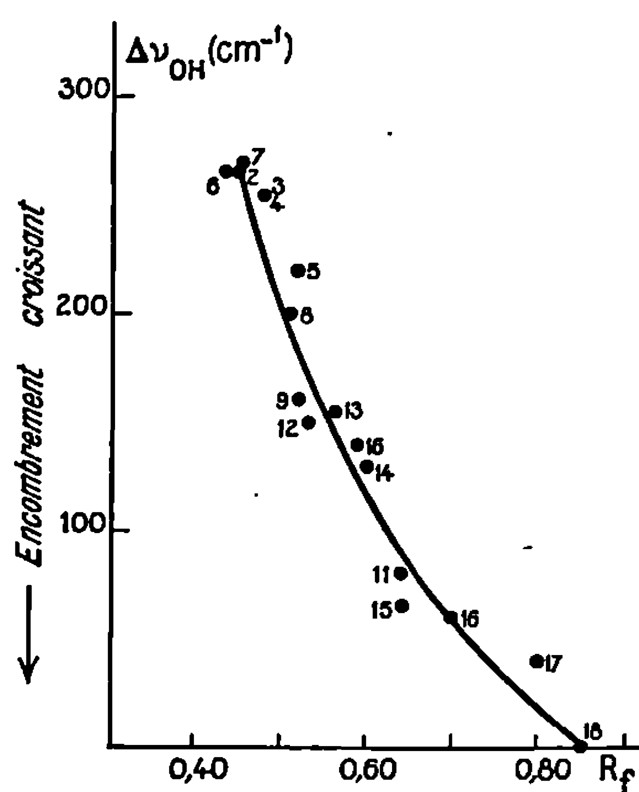


Fig. 1.

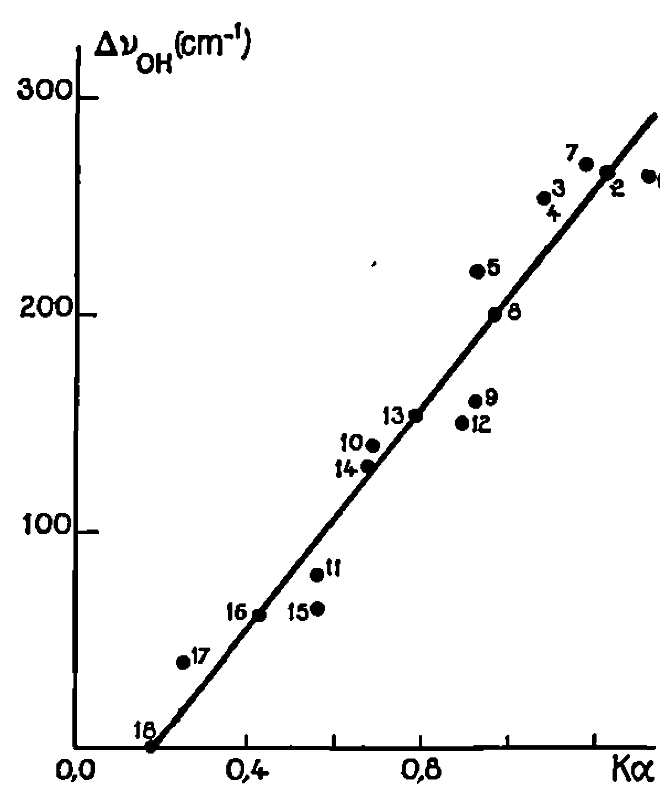


Fig. 2.

Fig. 1. — Absorption infrarouge et R_f en chromatographie sur silice.
($\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH}^{CCl_4} - \nu_{OH}^{liq}$.)

Fig. 2. — Absorption infrarouge et coefficient de partage en chromatographie sur silice.

l'affinité de la molécule de phénol pour la phase organique, donc quand croît l'encombrement des substituants alkyls, pôles lipophiles (et hydrophobes).

Il est très probable que des phénomènes analogues régissent la fixation des phénols sur les protéines.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

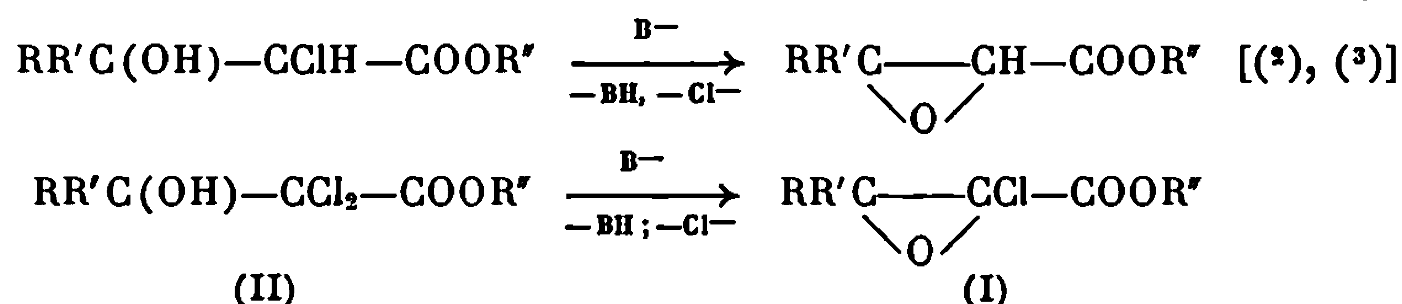
(¹) F. Fauran, *Thèse de Doctorat d'État Pharmacie*, nº 34, Toulouse, 1968.
(²) N. D. Coggeshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1620.
(³) K. Randerath, *Chromatographie sur couches minces* (traduit de l'allemand par Nguyên Dang Tâm), Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(*C.N.R.S., Centre de Recherches sur les Toxicités,*
205, *route de Narbonne,* 31-*Toulouse,* 04, *Haute-Garonne.*)

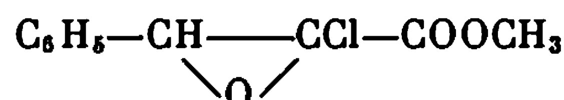
CHIMIE ORGANIQUE. — *Esters glycidiques α-chlorés. Préparation.* Note (*)
de MM. **Bertrand Castro**, **Jean Villieras** et Mlle **Nilda Ferracutti** [1], présentée par M. Henri Normant.

Les esters glycidiques α-chlorés RR′C——CCl—COOR′ (I) (pont —O— entre les deux C) sont obtenus par action des bases sur les β-hydroxy-esters α, α-dichlorés (II) RR′C(OH)—CCl_2—COOR′.

Les esters glycidiques α chlorés (I) sont préparés suivant la méthode de synthèse décrite par Darzens [(2), (3)], qui consiste en l'élimination de HCl sur un β-hydroxy-ester α-chloré.



Martinov et Titov (4) ont pensé préparer

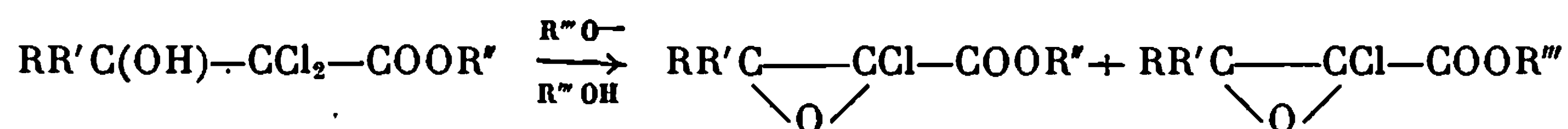


par action du méthylate de sodium sur le dichloroacétate de méthyle en présence de benzaldéhyde dans les conditions de la réaction de Darzens. Cependant, Me Donald et Schwab (5) ont montré qu'ils avaient obtenu le phényl-chloropyruvate de méthyle résultant de l'isomérisation du chloro-époxyde.

Les β-hydroxy-esters α, α-dichlorés (II) ont été préparés dans un premier temps par action de l'énolate magnésien $CCl_2=C(OMgCl)(OR'')$ (6) ou zincique $CCl_2=C(OZnCl)(OR'')$ (7) sur une cétone ou un aldéhyde. La formation du cycle époxydique est ensuite effectuée au moyen d'alcoolates en milieu alcoolique, ou par l'emploi de l'hydrure de sodium dans l'éther.

La préparation d'époxydes chlorés par action de la potasse sur les alcools α, α-dichlorés a été étudiée par Nouri Bimorghi et Kirrmann (8). Cependant, l'emploi de base hydroxylée est à proscrire dans notre cas car elle provoque la saponification instantanée du β-hydroxy-ester α, α-dichloré (II). Nous avons donc été conduits à employer des alcoolates alcalins dilués dans les alcools correspondants.

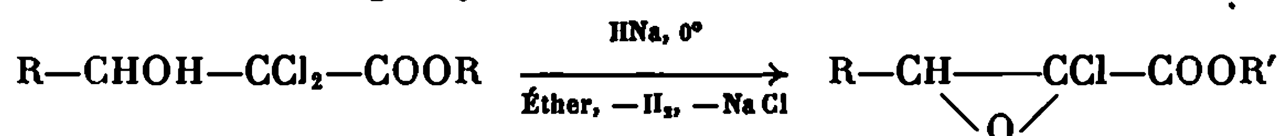
Il est nécessaire d'employer un alcool correspondant au groupe alcoxy de l'ester afin d'éviter une transestérification basique conduisant à un mélange d'esters glycidiques α-chlorés,



On peut cependant faire réagir l'isopropylate de potassium sur un ester de méthyle; dans ce cas, la transestérification est presque totale et on obtient un ester isopropylique pratiquement débarrassé d'ester méthylique.

L'élimination de HCl sur un alcool tertiaire $RR'C(OH)—CCl_2—COOR''$ est possible avec un alcoolate préparé à partir d'un alcool primaire; mais elle est très lente et conduit à des esters glycidiques α-chlorés, assez impurs, avec des rendements moyens. L'emploi d'alcoolates suffisamment basiques, tels que l'isopropylate de potassium, augmente la vitesse de la réaction d'élimination et conduit à des esters glycidiques α-chlorés, très purs, avec d'excellents rendements.

Une seconde possibilité consiste en l'emploi de l'hydrure de sodium dans l'éther. L'alcoolate sodique qui se forme dans un premier temps se cyclise ensuite en chloro-époxyde.



Cette réaction ne peut être appliquée aux alcools tertiaires qui conduisent à la formation de polymères.

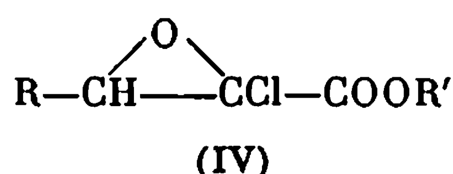
Le tableau suivant illustre quelques exemples de synthèse d'esters glycidiques α-chlorés.

TABLEAU.

Produit initial.	Méthode employée (*).	Produit obtenu.	Rdt %.
$CH_3CHOH—CCl_2COO_{iso}C_3H_7$	A	$CH_3\underset{O}{CH—CCl}—COO_{iso}C_3H_7$	71
$C_2H_5CHOH—CCl_2—COO_{iso}C_3H_7$	A	$C_2H_5—\underset{O}{CH—CCl}—COO_{iso}C_3H_7$	82
$(CH_3)_2CH—CHOH—CCl_2—COOC_2H_5$	B	$(CH_3)_2CH—\underset{O}{CH—CCl}—COOC_2H_5$	78
$(CH_3)_2CH—CHOH—CCl_2—COOC_2H_5$	C	$(CH_3)_2CH—\underset{O}{CH—CCl}—COOC_2H_5$	80
$(CH_3)_2CH—CHOH—CCl_2—COO_{iso}C_3H_7$	A	$(CH_3)_2CH—\underset{O}{CH—CCl}—COO_{iso}C_3H_7$	100
$(CH_3)_2C(OH)—CCl_2—COOC_2H_5$	B	$(CH_3)_2\underset{O}{C—CCl}—COOC_2H_5$	53
$(CH_3)_2C(OH)—CCl_2—COO_{iso}C_3H_7$	A	$(CH_3)_2\underset{O}{C—CCl}—COO_{iso}C_3H_7$	87
$(CH_3CH_2)(CH_3)C(OH)—CCl_2COOCH_3$	A	$C_2H_5(CH_3)\underset{O}{C—CCl}—COO_{iso}C_3H_7$	57
$C_2H_5(CH_3)C(OH)—CCl_2—COO_{iso}C_3H_7$	A	$C_2H_5(CH_3)\underset{O}{C—CCl}—COO_{iso}C_3H_7$	66
(cyclohexyl)(OH)—$CCl_2—COO_{iso}C_3H_7$	A	(cyclohexyl)(Cl)—$CO—COO_{iso}C_3H_7$	64

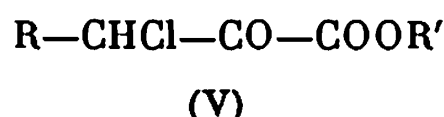
(*) A : ${}_{iso}C_3H_7—O—K$ dans ${}_{iso}C_3H_7—OH$; B : $C_2H_5—ONa$ dans C_2H_5OH; C : HNa dans l'éther.

Les esters glycidiques α-chlorés du type



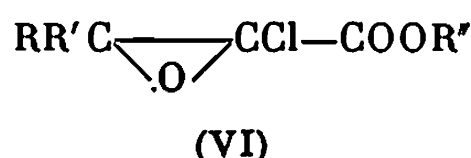
(IV)

sont particulièrement stables et peuvent être conservés pendant des mois à 0°. Leur décomposition thermique s'amorce lentement au-dessus de 150° et conduit à



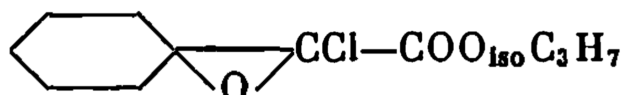
(V)

Par contre, les esters glycidiques du type



(VI)

sont très instables et sont totalement décomposés en une semaine à 0°.



n'a pu être préparé ainsi. On obtient le chloropyruvate résultant de son isomérisation.

Les esters glycidiques α-chlorés ont été caractérisés par les spectrographies infrarouge et R. M. N., et par leurs analyses centésimales.

Ils présentent une bande d'absorption infrarouge du carboxyle à 1750 cm^{-1} et une autre caractéristique à 720 cm^{-1}, tandis que les chloropyruvates résultant de leur isomérisation ont une bande d'absorption du carboxyle à 1725 cm^{-1}, valeur en accord avec celle trouvée par Mc Donald et Schwab [3] pour $C_6H_5—CHCl—CO—COOCH_3$.

La R. M. N. permet de différencier le (IV) de (V), le proton époxydique présentant un signal de multiplicité convenable vers 3.10^{-6} alors que le proton géminé à l'atome de chlore dans (V) résonne vers $4,7.10^{-6}$.

La R. M. N. montre en outre qu'on est en présence d'un seul isomère géométrique.

La stéréochimie et la réactivité des esters glycidiques α-chlorés seront abordées dans de prochaines publications, ainsi que les détails expérimentaux relatifs à la présente Note.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

([1]) Université Nationale du Sud Bahia-Blanca (Argentine). Stage post-doctoral réalisé avec le concours du Centre international des Stages.

([2]) G. Darzens, *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 883 et 203, 1936, p. 1374.
([3]) G. Darzens et G. Lévy, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 272.
([4]) V. F. Martinov et M. I. Titov, *Zh. Obshch. Kim.*, 32, 1962, p. 319.
([5]) R. M. Mc Donald et P. A. Schwab, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2459.
([6]) J. Villieras et B. Castro, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 246.
([7]) J. Villieras, B. Castro et N. Ferracutti, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 915.
([8]) A. Kirrmann et R. Nouri Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3213.

*(Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de l'Université de Paris,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité en 3 et en 4 d'hydroxy-5 indoles avec divers réactifs électrophiles.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Jean-Yves Lallemand**, présentée par M. Henri Normant.

La réactivité de différents hydroxy-5 indoles avec divers réactifs électrophiles a été étudiée. Ces réactions permettent d'introduire sélectivement une chaîne fonctionnelle en 3 ou en 4 sur ces indoles.

En vue de préparer des isomères du type I_j de la sérotonine (hydroxy-5 tryptamine) et des méthoxy tryptamines N-N-disubstitués, on a cherché dés méthodes permettant de greffer une chaîne sur le sommet 4 de l'indole au lieu du sommet 3.

La synthèse de la base de Mannich I_a et de divers produits de transformation [(1), (2)] nous incite à publier dès maintenant les résultats obtenus dans cette voie.

Nous avons étudié l'action d'une série d'agents électrophiles sur l'hydroxy-5 indole : I; l'éthoxy carbonyl-2, hydroxy-5 indole : III; l'oxo-1, hydroxy-6, tétrahydro-1.2.3.4, β-carboline : V.

La réaction de Mannich, réputée pour avoir lieu en ortho des phénols, a conduit avec de très bons rendements aux dérivés I_a, III_a et V_a. La preuve de structure de ces dérivés ainsi que celle des autres produits cités dans ce compte rendu, a été faite par R. M. N. Dans le cas d'une substitution en 4 le proton H_6 apparaît sous forme d'un doublet $J_{H_6H_7} = 9$ Hz; dans le cas d'une substitution en 3 il apparaît sous forme d'un quadruplet $J_{H_6H_7} = 9$ Hz, $J_{H_4H_6} = 2$ Hz. Dans la grande majorité des cas le spectre des autres protons aromatiques est très facile à analyser.

Exemple : I_a.

$H_2 = 6,37.10^{-6}$	$J_{H_2H_3} = 3$ Hz
$H_3 = 7,22$ »	$J_{H_1H_2} = 3$ »
$H_6 = 6,62$ »	$J_{H_6H_7} = 9$ »
$H_7 = 7,18$ »	$J_{H_7H_6} = 9$ »

« Varian » A 60. Acétone D_6. Référence interne TMS.

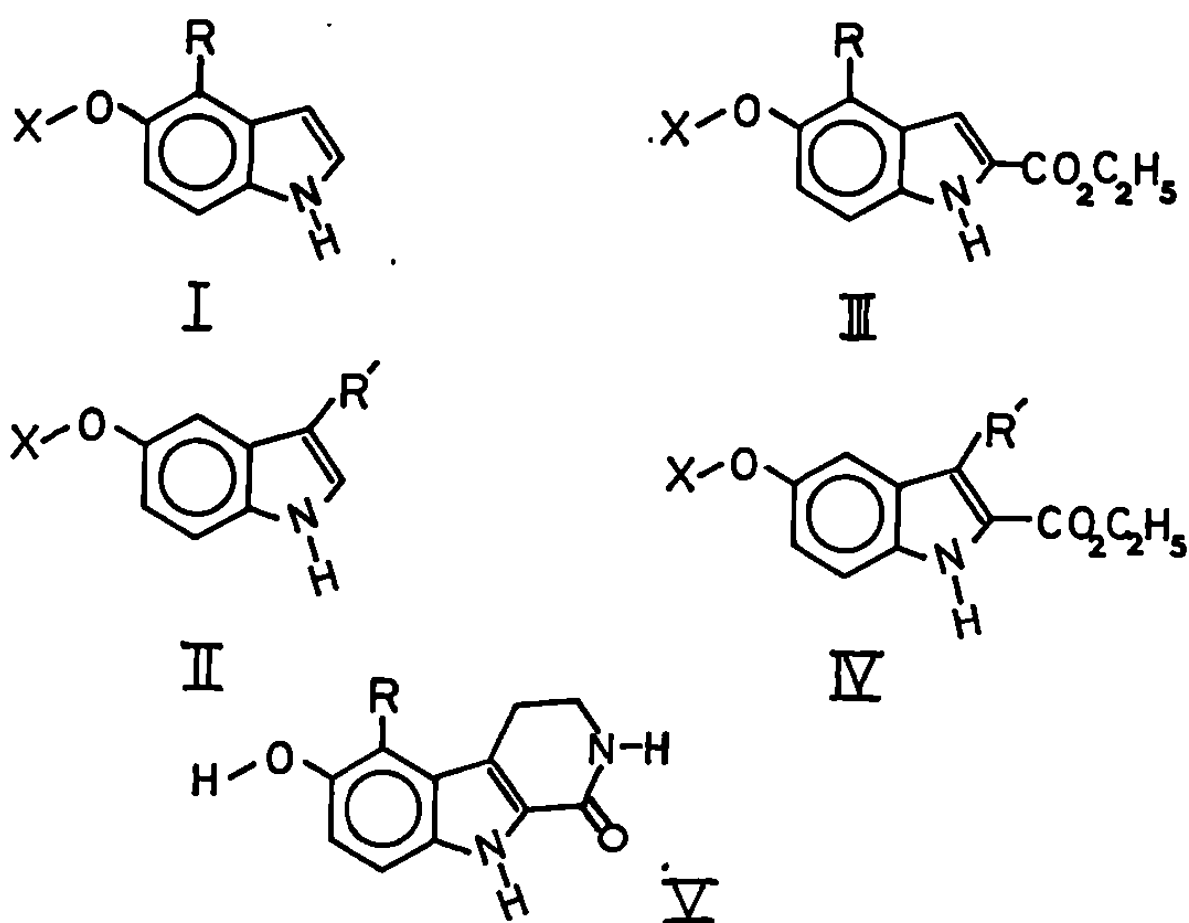
Les spectres des dérivés du type III et IV sont encore plus simples.

IV'_a préparé par réaction de Mannich selon (3) sur IV′ suivi de débenzylation catalytique s'est révélé différent de III'_a; III_b et IV_b préparés par dégradation au nickel de Raney selon (4) sont également différents. I_a et III_a traités par le sulfate de méthyle et le cyanure de sodium ont donné I_c et III_c qui ont ensuite été méthylés en I_d et III_d. III_d a été saponifié et décarboxylé avec un rendement de 65 % en un produit identique à I_d et différent de II_d.

I_d réduit par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne ou par le nickel de Raney dans l'alcool a conduit à I_f (81-83°C, $C_{11}H_{14}ON_2$, calculé %, C 69,44; H 7,42; N 14,73; trouvé %, C 69,57; H 7,44; N 14,75).

La réaction de Friedel-Crafts a donné dans les conditions utilisées III_g avec un rendement de 55 % (III_g : 245°C, $C_{13}H_{13}O_4N$, calculé %, C 63,15; H 5,30; N 5,67; trouvé %, C 63,45; H 5,19; N 5,51; ultraviolet, λ_{max} = 256 et 345 mμ).

Par contre, la réaction de Vilsmeier-Haack a conduit au dérivé formylé en 3 : IV_h, ou sur l'oxygène en 5 : IV'_h suivant les conditions (IV_h : 260°C, $C_{12}H_{11}O_4N$, calculé %, C 61,80; H 4,75; N 6,01; trouvé %, C 61,67; H 4,56; N 6,06; ultraviolet, λ_{max} = 250 et 331 mμ).



L'action du chlorure d'oxalyle suivie de celle de la diméthylamine a permis de préparer avec un rendement de 75 % le dérivé substitué en 4, III_m (III_m : 170°C (déc.), ultraviolet EtOH, λ_{max} = 365 mμ; EtOH + NaOH, λ_{max} = 325 et 430 mμ).

L'action sur III du complexe d'addition de l'acétate mercurique sur l'éthylène selon une technique mise au point au laboratoire d'après [6] a donné (45 %) le dérivé substitué en 3 : IV_e.

Enfin la réaction de Claisen [5] devait permettre l'introduction d'une chaîne allyl en position 4 ou 6.

L'action du bromure d'allyle dans l'acétone en présence de carbonate de potassium sur l'hydroxy-5 indole, nous a donné le produit attendu I_k (65 %) et une petite quantité (10 à 15 %) du produit de C-alkylation en 4 : I_l.

Le chauffage à 175° de I_k a donné I_l (F 48-50°C), avec plus de 80 % de rendement.

TABLEAU.

I $\left\{ \begin{array}{l} R = -H \\ X = -H \end{array} \right.$	III $\left\{ \begin{array}{l} R = -H \\ X = -H \end{array} \right.$
I_a $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-N(CH_3)_2 \\ X = -H \end{array} \right.$	III_a $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-N(CH_3)_2 \\ X = -H \end{array} \right.$
I_c $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-CN \\ X = -H \end{array} \right.$	III'_a $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-NC_5H_{10} \\ X = -H \end{array} \right.$
I_d $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-CN \\ X = -CH_3 \end{array} \right.$	III_b $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_3 \\ X = -CH_3 \end{array} \right.$
I_f $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-CH_2-NH_2 \\ X = -CH_3 \end{array} \right.$	III_c $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-CN \\ X = -H \end{array} \right.$
I_j $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-CH_2-N(R_1)_2 \\ X = -CH_3 \text{ ou } H \end{array} \right.$	III_d $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-CN \\ X = -CH_3 \end{array} \right.$
I_k $\left\{ \begin{array}{l} R = -H \\ X = -CH_2-CH=CH_2 \end{array} \right.$	III_g $\left\{ \begin{array}{l} R = -CO-CH_3 \\ X = -H \end{array} \right.$
I_l $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-CH=CH_2 \\ X = -H \end{array} \right.$	III_m $\left\{ \begin{array}{l} R = -CO-CO-N(CH_3)_2 \\ X = -H \end{array} \right.$
II_d $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-CN \\ X = -CH_3 \end{array} \right.$	IV′ $\left\{ \begin{array}{l} R = -H \\ X = -CH_2-C_6H_5 \end{array} \right.$
V : $R = -H$	IV'_a $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-NC_5H_{10} \\ X = -H \end{array} \right.$
V_a : $R = -CH_2-N(CH_3)_2$	IV_b $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_3 \\ X = -CH_3 \end{array} \right.$
	IV_h $\left\{ \begin{array}{l} R = -CHO \\ X = -H \end{array} \right.$
	IV'_h $\left\{ \begin{array}{l} R = -H \\ X = -CHO \end{array} \right.$
	IV_e $\left\{ \begin{array}{l} R = -CH_2-CH_2-O-CO-CH_3 \\ X = -CO-CH_3 \end{array} \right.$

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) F. Troxler, G. Bormann et F. Seemann, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1968, p. 1203.
(2) F. Troxler, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1968, p. 1214.
(3) J. B. Bell et H. G. Lindwall, *J. Org. Chem.*, 1948, p. 547.
(4) M. R. Bell, R. Œsterlin, A. L. Beyler, H. R. Harding et G. O. Potts, *J. Med. Chem.*, 10, 1967, p. 264.
(5) T. Suehiro et S. Sugimori, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40, 1967, p. 2925.
(6) K. Ichikawa, S. Fukushima, H. Ouchi, M. Tsuchida, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 1959, p. 3401.

(Laboratoire de Chimie organique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition allylique d'alcools α-aminés α'-éthyléniques par le tribomure de phosphore.* Note (*) de MM. **René Tiollais, Jean Huet, Hervé Bouget** et **Jean-Yves Le Borgne**, présentée par M. Henri Normant.

Le traitement des aminoalcools éthyléniques du type



$$(C_2H_5)_2N{-}C(R)(R'){-}C(OH)(R''){-}C(R''') = CH(R''''),$$

où $R''' = R'''' = H$ (série vinylique), $R''' = H$ et $R'''' = CH_3$ (série propénylique), et $R''' = CH_3$ et $R'''' = H$ (série isopropénylique), par le tribromure de phosphore, conduit aux bromhydrates d'aminobromures transposés. Ces derniers, par saponification directe par l'hydroxyde de potassium en milieu alcoolique, autorisent la formation des éthers transposés avec de faibles rendements. Par contre, si cette saponification est précédée d'une estérification par l'acétate de potassium, on obtient dans tous les cas, avec de bons rendements, les aminoalcools transposés :



$$(C_2H_5)_2N{-}C(R)(R'){-}C(R'') = C(R'''){-}CH(OH)(R'''').$$

La transposition allylique d'un certain nombre de ces alcools, sous l'influence des acides protoniques en milieu aqueux, a été étudiée par l'un de nous [(1), (2)]. Quelques aminoalcools transposés ont été obtenus par synthèse directe [(3), (4)]. Les résultats montrent que ces deux méthodes ne sont pas satisfaisantes, si l'on veut accéder de manière préparative aux aminoalcools transposés. Dans le premier cas, la transposition n'a lieu que pour les aminoalcools vinyliques et propényliques et elle est concurrencée par la déshydratation. Dans le second cas, les rendements sont très faibles. Nous avons donc cherché à mettre en œuvre une méthode de transposition plus générale et permettant d'obtenir les aminoalcools transposés en plus grande proportion.

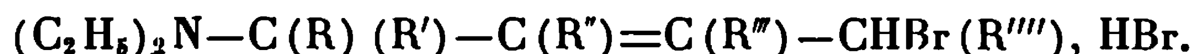
1. Préparation des aminoalcools. — Ils ont été préparés par la méthode de Normant et Crisan (5), par action d'un magnésien vinylique, propénylique, ou isopropénylique, sur une aminocétone ou un aminoaldéhyde. L'étude de ces trois séries nous a permis d'en préparer un certain nombre ne figurant pas dans la littérature :



$$(C_2H_5)_2N{-}C(R)(R'){-}C(OH)(R''){-}C(R''') = CH(R'''').$$

R.	R'.	R''	R'''.	R''''.	É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt %.
H	H	C_2H_5	H	H	73/12	1,4444/22	0,8645/22	70
H	CH_3	CH_3	H	H	82/12	1,4505/18	0,8742/18	79
CH_3	CH_3	H	H	H	87/12	1,4580/23	0,8845/23	64
H	H	C_2H_5	CH_3	H	49/0,8	1,4494/23	0,8662/23	80
H	CH_3	CH_3	CH_3	H	105/17	1,4546/23	0,8782/23	81
H	H	C_6H_5	CH_3	H	105/0,8	1,5125/23	0,9652/23	65

2. Transposition allylique. — *a. Préparation des bromhydrates d'aminobromures.* — L'aminoalcool (1 mole), en solution chloroformique, est versé sur le tribromure de phosphore (5/3 de mole) dissous dans le même solvant. Après élimination du chloroforme, on isole le bromhydrate d'aminobromure transposé :

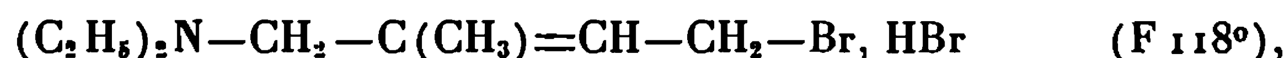


$$(C_2H_5)_2N-C(R)(R')-C(R'')=C(R''')-CHBr(R''''), HBr.$$

Ces produits sont des solides blancs, non décrits dans la littérature. Nous avons préparé en particulier :



$$(C_2H_5)_2N-C(CH_3)_2-CH=C(CH_3)-CH_2-Br, HBr \quad (F\ 158^\circ),$$

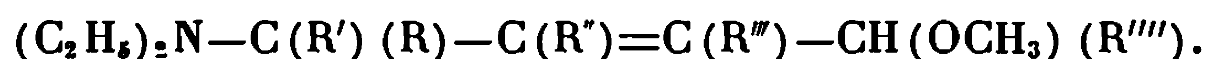


$$(C_2H_5)_2N-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-Br, HBr \quad (F\ 118^\circ),$$



$$(C_2H_5)_2N-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2-Br, HBr \quad (F\ 169^\circ).$$

b. Saponification directe des bromhydrates d'aminobromures. — Sous l'action directe de l'hydroxyde de potassium en solution dans le méthanol, ces bromhydrates d'aminobromures n'autorisent pas le passage aux aminoalcools transposés. On isole dans ces conditions, avec de faibles rendements, les éthers méthyliques transposés correspondants,



$$(C_2H_5)_2N-C(R')(R)-C(R'')=C(R''')-CH(OCH_3)(R'''').$$

R.	R'.	R''.	R'''.	R''''.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt %.
H	H	CH_3	H	CH_3	86/15	1,4460/21	0,8500/21	18
H	H	CH_3	CH_3	H	94/16	1,4520/22	0,8550/22	40
H	H	CH_3	H	H	91/18	1,4460/21	0,8563/21	33

c. Préparation des aminoalcools transposés. — Si la bromuration de l'aminoalcool de départ est suivie d'une estérification par l'acétate de potassium anhydre en milieu acétonique, puis d'une saponification par l'hydroxyde de potassium en grand excès en solution dans le méthanol, on obtient l'aminoalcool transposé dans tous les cas. Les rendements observés chez les aminoalcools de la série propénylique sont plus élevés que ceux obtenus dans le cas de la série isopropénylique dont le comportement est à rapprocher de celui de la série vinylique. Ces résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous :



$$(C_2H_5)_2N-C(R)(R')-C(R'')=C(R''')-CH(OH)(R'''').$$

			Série propénylique. R''' = H, R'''' = CH_3.	Série vinylique. R''' = R'''' = H.	Série isopropénylique. R''' = CH_3, R'''' = H.
R.	R'.	R''.	Transposition (Rdt %).	Transposition (Rdt %).	Transposition (Rdt %).
H	H	CH_3	86	59	51,6
H	H	C_2H_5	75	45,7	37,1
H	H	C_6H_5	48	25	43,6
H	CH_3	CH_3	78	59	67,5
CH_3	CH_3	H	–	6,5	13

Dans le tableau suivant, figurent les constantes physiques des nouveaux aminoalcools transposés que nous avons préparés :

R.	R'.	R''.	R'''.	R''''.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.
H	CH_3	CH_3	H	H	$114/_{12}$	$1,4730/_{21}$	$0,9010/_{21}$
CH_3	CH_3	H	H	H	$109/_{10}$	$1,4720/_{14}$	$0,9064/_{14}$
H	H	C_2H_5	H	H	$118/_{18}$	$1,4675/_{21}$	$0,8914/_{21}$
H	H	CH_3	CH_3	H	$113/_{12}$	$1,4715/_{23}$	$0,8981/_{23}$
H	CH_3	CH_3	CH_3	H	$117/_{12}$	$1,4766/_{20}$	$0,9073/_{20}$
H	H	C_2H_5	CH_3	H	$118/_{15}$	$1,4785/_{17}$	$0,9055/_{17}$
H	H	C_6H_5	CH_3	H	$118/_{0,5}$	$1,5430/_{19}$	$1,0005/_{19}$
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	$116/_{11}$	$1,4683/_{23}$	$0,8957/_{23}$

(*) Séance du 18 novembre 1968.

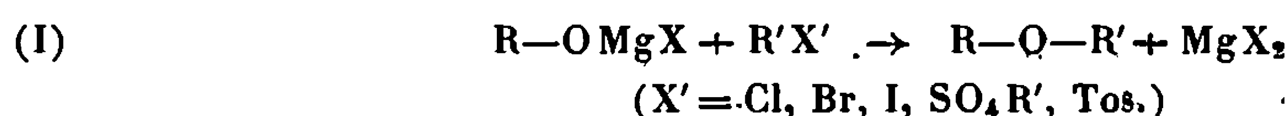
(1) H. Bouget, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2060.
(2) H. Bouget, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2076.
(3) P. Caubere, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 152.
(4) P. Caubere, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 158.
(5) H. Normant et C. Crisan, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1946.

(Laboratoire de Chimie organique et de Pharmacie chimique, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie, boulevard du Professeur-Léon-Bernard, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) des alcoolates magnésiens porteurs en γ, δ ou ε d'un halogène : synthèse d'hétérocycles oxygénés.* Note (*) de MM. **Yves Leroux**, **Nilmar V. P. da Rocha** [1] et **Jean-Claude Combret**, présentée par M. Henri Normant.

Les alcoolates magnésiens porteurs en γ, δ ou ε d'un halogène subissent au sein du HMPT une cyclisation intramoléculaire qui constitue une bonne voie d'accès aux hétérocycles oxygénés.

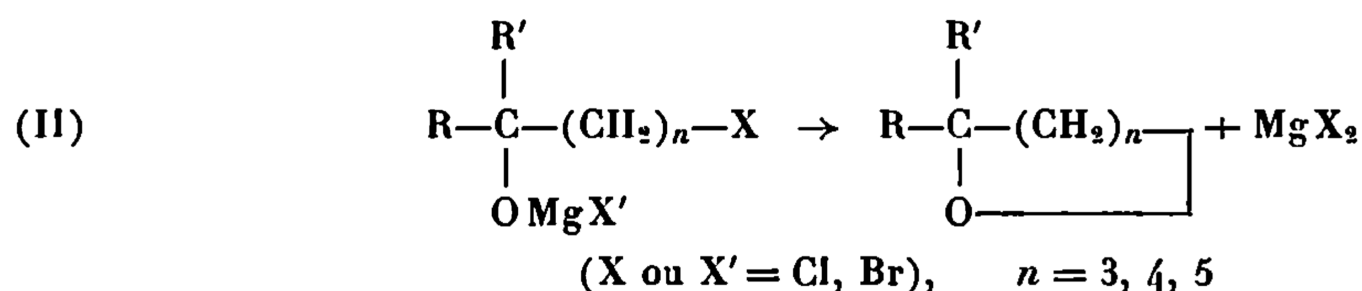
On connaît peu d'exemples de formation d'éthers oxydes par réaction de substitution à partir des alcoolates magnésiens,



$$\text{(I)}\qquad R{-}OMgX + R'X' \rightarrow R{-}O{-}R' + MgX_2 \qquad (X' = Cl, Br, I, SO_4R', Tos.)$$

L'action des halogénures d'alcoyle dans le HMPT a permis de préparer les éthers oxydes correspondants [2].

Il nous a semblé intéressant de poursuivre cette étude en utilisant un alcoolate déjà porteur d'un halogène. Nous avons alors réalisé la réaction suivante :



$$\text{(II)}\qquad R{-}C(R')(OMgX'){-}(CH_2)_n{-}X \rightarrow R{-}C(R')\underbrace{{-}(CH_2)_n{-}O{-}}_{\text{cycle}} + MgX_2 \qquad (X \text{ ou } X' = Cl, Br),\quad n = 3, 4, 5$$

La cyclisation étant intramoléculaire, il n'est pas nécessaire dans bien des cas ($n = 3, 4$) de se mettre dans les conditions de la réaction (I). La condensation s'effectue alors à la température de reflux du tétrahydrofuranne. Dans le cas où $n = 5$ et si la chaîne carbonée compte un atome d'oxygène, il est nécessaire de se placer dans les conditions de la réaction (I).

L'alcoolate magnésien est préparé à l'aide d'un réactif de Grignard par échange à partir de l'halohydrine ou par condensation sur une cétone halogénée ou un ester halogéné, ou bien encore par condensation d'un réactif de Grignard halogéné sur un dérivé carbonylé. Le tableau donne quelques résultats obtenus selon cette méthode.

En ce qui concerne les tétrahydrofurannes, Paul et Tchelitcheff [3] en avait déjà préparé un certain nombre selon une autre réaction. Si les rendements obtenus dans les deux cas sont comparables, notre méthode nous paraît plus simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite en aucun cas l'isolement de l'halohydrine et il suffit d'effectuer le changement de solvant.

La synthèse des tétrahydropyrannes selon ce processus se révèle intéressante en particulier grâce à l'utilisation du monomagnésien du chlorobromobutane-1, 4 [4].

TABLEAU.

Essais.	Magnésien.	Réactif.	Produit obtenu.	Rdt (%).
1...	$C_5H_{11}MgBr$	$CH_3CO(CH_2)_3Br$	O; C_5H_{11}, CH_3	57
2...	$C_7H_{15}MgBr$	$CH_3CO(CH_2)_3Cl$	O; C_7H_{15}, CH_3	71
3...	$C_6H_5CH_2MgCl$	$CH_3CO(CH_2)_3Cl$	O; $CH_2C_6H_5$, CH_3	75
4...	$C_2H_5OCH_2MgCl$	$CH_3CO(CH_2)_3Cl$	O; $CH_2OC_2H_5$, CH_3	52
5...	C_4H_9MgBr	$Br(CH_2)_3COOC_2H_5$	O; C_4H_9, C_4H_9	70
6...	$C_7H_{15}MgBr$	$CH_3CO(CH_2)_4Cl$	O; C_7H_{15}, CH_3	52
7...	C_6H_5MgBr	$CH_3CO(CH_2)_4Cl$	O; C_6H_5, CH_3	50
8...	$Cl(CH_2)_4MgBr$	$(CH_3)_2CHCHO$	O; $-CH(CH_3)_2$	50
9...	$Cl(CH_2)_4MgBr$	$=O$	O	50
10...	$Cl(CH_2)_2OCH_2MgCl$	C_6H_5CHO	O, O; $-C_6H_5$	60
11...	$Cl(CH_2)_2OCH_2MgCl$	$C_2H_5COC_2H_5$	O, O; C_2H_5, C_2H_5	60
12...	C_2H_5MgBr	$(C_2H_5)_2C(OH)CH_2O(CH_2)_2Cl$	O, O; C_2H_5, C_2H_5	85
13...	C_2H_5MgBr	$Cl(CH_2)_6OH$	O	50

S'il est bien connu que les halohydrines 1,4 et 1,5 sont instables lors d'une distillation et se cyclisent quelque peu, le produit obtenu n'est jamais propre et le rendement n'est pas bon ([5]); par contre, les halohydrines 1,6 ou plus lointaines sont beaucoup plus stables. Ainsi, dans le cas des essais 10, 11 et 12, Castro est obligé d'utiliser la potasse en poudre dans du propanol ou du glycol à 100° ([6]). Nous constatons que la réaction donne de meilleurs résultats dans notre cas.

Le dernier exemple est un essai de formation d'oxépanne. Le rendement obtenu n'atteint pas celui de Kirrmann et Hamaide ([7]) mais est supérieur toutefois à celui de Gailer ([8]) qui obtient l'oxépanne par action de la potasse sur le 6-bromohexanol-1. Cependant, nous pensons avoir une bonne voie d'accès aux oxépannes substitués en utilisant l'alcoolate formé par action du monomagnésien du chlorobromopentane sur un dérivé carbonylé.

En conclusion, il semble que nous soyons en présence d'une méthode assez générale de synthèse d'oxacyclanes. Elle nous a donné, jusqu'à présent, de bons résultats. Ceci nous semble dû en grande partie à la faible basicité de l'alcoolate magnésien dans le milieu réactionnel, celui-ci ne provoquant pas d'élimination notable. Nous pensons pouvoir l'appliquer à d'autres synthèses variées d'hétérocycles oxygénés.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

([1]) Faculté de Pharmacie de l'Université de Bahia (Brésil). Stage réalisé avec l'aide du Centre International des stages.

([2]) J.-C. COMBRET et Y. LEROUX, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1178.

([3]) R. PAUL et S. TCHELITCHEFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 520.

([4]) M. NOËL, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Paris, 1963; M. NOËL, Y. LEROUX et J.-C. COMBRET (à paraître).

([5]) HENRY, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 1221; Y. BUCAILLE, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Paris, 1963; H. WOHLGEMUTH, *Ann. Chim.*, 11, 1914, p. 292.

([6]) B. CASTRO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1547.

([7]) A. KIRRMANN et N. HAMAIDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 789.

([8]) G. GAILER, *Dissertation*, Universität Wien, 1937.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution électrophile en série aromatique. Nitration du cyclohexyl- et du cyclopentylbenzène.* Note (*) de MM. **Henri J. M. Dou**, **Gaston Vernin** et **Jacques Metzger**, transmise par M. Max Mousseron.

Pour obtenir des composés de référence en vue de l'étude de la substitution du nitrobenzène par des radicaux libres cyclopentyle ou cyclohexyle ([1]), nous avons effectué la nitration du cyclopentylbenzène et du cyclohexylbenzène.

Au lieu du mélange sulfonitrique, nous avons employé une solution d'acide nitrique concentré (40° FB) dans l'anhydride acétique afin d'apporter une contribution à l'étude de la substitution électrophile des substrats benzéniques ([2]). Avec ce réactif, et pour des substrats ne comportant ni oxygène ni azote, l'espèce nitrante est l'ion nitronium NO_2^+ ([3]). Les témoins utilisés dans les réactions de compétition sont le *t*-butylbenzène et le biphényle, dont la réactivité relative au benzène est bien connue [([2]), ([4])].

1. Résultats expérimentaux. — *a. Distribution des isomères :*

Substrats.	Pourcentage des isomères						Litt.
	ortho.		méta.		para.		
Toluène		58		3,7		38,3	([2])
i-propylbenzène		28		4,5		67,5	([2])
t-butylbenzène	11	10	6	6,8	83	83,2	([2])
Diphényle	66	68	1		33	32	
Cyclopentylbenzène	25	30 ± 3	3	3 ± 0,5	72	67 ± 3	([5])
Cyclohexylbenzène	23,5	22 ± 1	2,5	2,3 ± 0,8	73	75,7 ± 0,3	([5])

Les résultats indiqués dans les colonnes de droite sont ceux de la littérature. Nos résultats correspondent à des valeurs moyennes prises sur quatre essais effectués sur des solutions diversement diluées dans l'anhydride acétique; ils sont donnés à ± 2 %.

b. Réactivité relative au benzène. — Les résultats sont relatifs à la réactivité d'une position du benzène.

Substrats.	Réactivité par rapport à une position du benzène			Litt.
	ortho.	méta.	para.	
Toluène	94	6	62	([2])
i-propylbenzène	29,6	4,8	71,6	([2])
t-butylbenzène	9	6	75,5	([2])
Diphényle	41	0,6	38	([4])
Cyclopentylbenzène	46	6	132	
Cyclohexylbenzène	39,5	4	120	

2. Mode opératoire et analyse. — *a.* Le cyclopentylbenzène est préparé par réaction de condensation du bromure de cyclopentyle avec le benzène.

R. M. N. (« A.60 »), $CDCl_3$, TMS : Cyclopentylbenzène : protons benzéniques centrés sur $7{,}20.10^{-6}$; protons du cycle saturé à $2{,}8.10^{-6}$ et centrés sur $1{,}72.10^{-6}$.

— Cyclohexylbenzène : protons benzéniques centrés sur $7{,}16.10^{-6}$; protons du cycle saturé centrés sur $2{,}5.10^{-6}$ et massif entre 1 et 2.10^{-6}.

— Paranitrocyclohexylbenzène : protons benzéniques centrés sur $7{,}2.10^{-6}$ et 8.10^{-6}; protons du cycle saturé à $2{,}5.10^{-6}$ et entre 1,2 et $2{,}1.10^{-6}$.

b. Nitration. — On opère à 0° avec 0,5 cm³ d'acide nitrique concentré et 0,01 mole de substrat. Le volume d'anhydride acétique total est de 10 cm³. Pour les réactions de compétition, on utilise des quantités équimoléculaires de substrat et de témoin (0,02 mole de chaque) pour les mêmes quantités d'acide nitrique et d'anhydride acétique que précédemment. L'emploi du mélange sulfonitrique ne convient pas, car outre l'hétérogénéité du milieu, l'obtention de composés dinitrés fausse les résultats.

Exemple du cyclohexylbenzène :

Essai.	T°.	Temps (mn).	Substrats (cm³).	NO_3H (cm³).	SO_4H_2 (cm³).	Mono (%).	Dinitro (%).
A.....	50	30	1	1	5	8	92
B.....	60	3	1	1	5	39	61

Les pourcentages en isomères ortho, méta, para étant pour les deux essais :

— Essai A : ortho, traces; méta, traces; para, 96 %;

— Essai B : ortho, 52 %; méta, traces; para, 75 %.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(¹) Ces résultats ont fait l'objet d'une communication aux journées de Chimie organique, Orsay, septembre 1968.

On obtient par décomposition thermique du peroxyde de tertiobutyle dans le mélange nitrobenzène et cyclohexane : ortho : 29 %; méta : 14 %; para : 57 %.

(²) J. R. Knowles, R. O. C. Norman et G. K. Randa, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4885.

(³) J. H. Ridd, *Studies on Chemical Structures and Reactivity*, Edited by J. H. Ridd, Methuen, 1966, p. 153.

(⁴) O. Simamura et Y. Mizuno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1958, p. 3875.

(⁵) R. C. Hahn, T. F. Corbin et H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, p. 3404.

(Laboratoire de Structure et Réactivité en série hétérocyclique, associé au C. N. R. S., Département de Chimie organique, Faculté des Sciences, traverse de la Barasse, Saint-Jérôme, 13-Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle de la répulsion moléculaire dans la famille des hydrocarbures saturés.* Note (*) de M. **Dominique Depeyre**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les valeurs caractéristiques du minimum du potentiel, utilisées dans diverses hypothèses de répulsion, permettent une confrontation de la chaleur de vaporisation entre la théorie et l'expérience. Une méthode de détermination de ce paramètre d'interaction est alors mise au point.

La généralisation du potentiel de Lennard-Jones [1] est le point de départ d'une étude des fonctions qui caractérisent l'équilibre liquide-vapeur. La chaleur de vaporisation est la fonction thermodynamique choisie ici pour étudier la famille des hydrocarbures saturés.

1. Équilibre liquide-vapeur et chaleur de vaporisation. — L'équilibre liquide-vapeur est atteint lorsque la fonction φ caractéristique de l'écart de l'état liquide à l'état d'équilibre liquide-vapeur vérifie [2] :

$$\varphi(\tilde{\theta}, \tilde{V}) = 0, \qquad \text{avec} \qquad \left[\frac{\partial\varphi(\tilde{\theta}, \tilde{V})}{\partial\tilde{V}}\right]_{\tilde{\theta}} > 0,$$

où $\tilde{\theta}$ et $\tilde{V}$ sont la température réduite et le volume réduit.

Dans le plan de coordonnées $(\tilde{\theta}, \tilde{V})$, pour une valeur fixée de $\tilde{\theta}$ — multiple de 0,005 — une valeur $\tilde{V}^2$ a été cherchée de manière à ce que l'on ait :

$$\varphi(\tilde{\theta}, \tilde{V}^2) < 0 \qquad \text{et} \qquad \varphi(\tilde{\theta}, \tilde{V}^2 + 10^{-4}) > 0.$$

Cela a permis de tracer, pour les cinq potentiels choisis (6-9), (6-12), (6-18), (6-24) et (6-30), les coubres $\tilde{V}^2(\tilde{\theta})$ dans l'hypothèse de l'interaction de toutes les couches de molécules et de la valeur e pour le coefficient d'entropie communautaire.

La chaleur de vaporisation, Λ, obtenue par différence entre les enthalpies de la phase gazeuse et de la phase liquide, peut s'exprimer de la manière suivante en coordonnées réduites :

$$\tilde{\Lambda} = -\frac{1}{2} k_m . \tilde{V}^{-\frac{m}{3}}\left[\alpha(m) + 2\frac{g_m}{g}\right]\left(1 + \frac{m}{3}\right) + \frac{1}{2} k_n . \tilde{V}^{-\frac{n}{3}}\left[\alpha(n) + 2\frac{g_n}{g}\right]\left(1 + \frac{n}{3}\right),$$

avec

$$\tilde{\Lambda} = \frac{\Lambda}{Nz\varepsilon^*},$$

où k_m et k_n caractérisent le potentiel défini par les exposants m et n, où

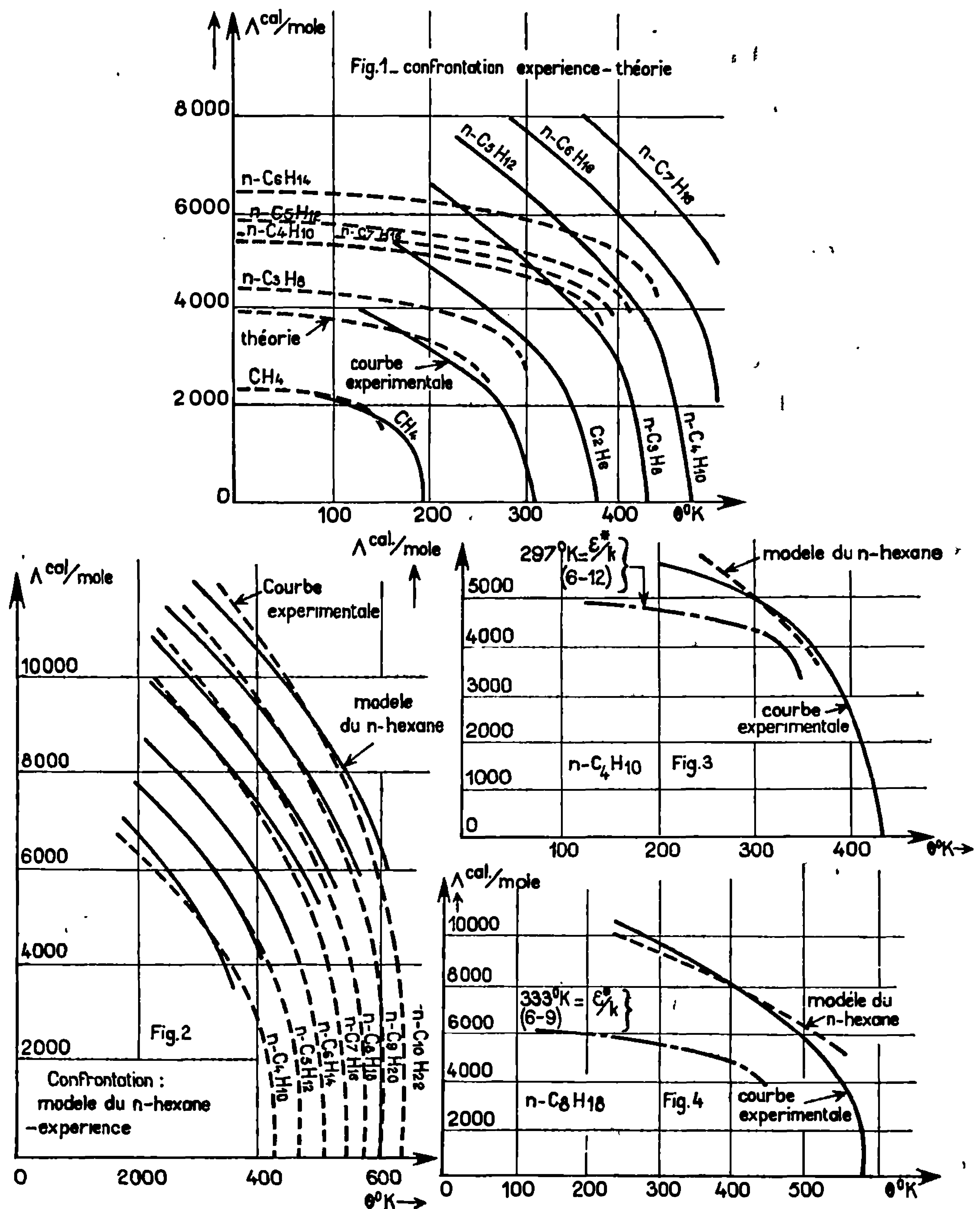


Fig. 1 à 4.

$\alpha(m)$ et $\alpha(n)$ sont les coefficients caractéristiques de chaque terme du potentiel et où N, z et ε^* sont respectivement le nombre d'Avogadro, le nombre de molécules plus proches voisines d'une molécule et l'énergie d'attraction maximale. Λ peut être rapidement calculé en utilisant pour chaque valeur de $\tilde{V}$ les valeurs calculées de g, g_m, g_n [1]. D'où les courbes $\tilde{\Lambda}(\tilde{\theta})$.

On peut remarquer que, par cette méthode, on n'arrive pas à obtenir $\tilde{\Lambda}$ nulle. Le tableau I permet de voir l'influence de la répulsion sur $\tilde{V}^2(\tilde{\theta})$ et sur $\tilde{\Lambda}(\tilde{\theta})$.

TABLEAU I.

$\tilde{\theta}$	0,02.	0,04.	0.06.	0,08.
$\dfrac{\tilde{V}_9^2 - \tilde{V}_{30}^2}{\tilde{V}_{12}^2}$ (%)	—25	—27	—38	—88
$\dfrac{\tilde{\Lambda}_9 - \tilde{\Lambda}_{30}}{\tilde{\Lambda}_{12}}$ (%)	+26	+27	+32	+48

2. CHALEUR DE VAPORISATION DES HYDROCARBURES SATURÉS. — Dans l'expression de θ et dans celle de Λ n'intervient qu'un seul paramètre d'interaction, ε^*/k :

$$\theta = \tilde{\theta} z \frac{\varepsilon^*}{k} \quad \text{et} \quad \Lambda = \tilde{\Lambda} N k z \frac{\varepsilon^*}{k},$$

où k est la constante de Boltzmann. Certaines valeurs de ε^*/k se trouvent dans la littérature. Le tableau II indique, pour chaque hydrocarbure, les valeurs des paramètres ε^*/k et n qui permettent d'obtenir la meilleure courbe théorique.

TABLEAU II.

Hydrocarbure...	CH_4.	C_2H_6.	C_3H_8.	n-C_4H_{10}.	n-C_5H_{12}.	n-C_6H_{14}.	n-C_7H_{16}.
$\frac{\varepsilon^*}{k}$ (°K)...	148,2	243	254	297	345	413	282
n........	24	18	12	12	12	18	9

La confrontation théorie-expérience est mise en évidence sur la figure 1. Il est facile de voir sur cette figure qu'il existe une différence entre la concavité des courbes théoriques et des courbes expérimentales et que la monotonie de variation de la chaleur de vaporisation en fonction du nombre d'atomes de carbone par molécule n'est pas vérifiée par les courbes théoriques à partir du n-heptane.

Prenons trois hydrocarbures particuliers, l'éthane, le n-butane et le n-hexane. Dans une homothétie de centre l'origine des coordonnées, Λ et θ, traçons trois courbes homothétiques des trois courbes expérimentales correspondantes. Le fait de tracer une courbe homothétique donne pour le corps en question la valeur du paramètre ε^*/k.

Par des considérations d'interpolation entre les valeurs obtenues pour l'éthane, le n-butane et le n-hexane et d'extrapolation au-delà du n-hexane, on arrive à des valeurs du paramètre d'interaction ε^*/k. Le tableau III rassemble ces valeurs en fonction de c, nombre d'atomes

de carbone appartenant en propre à la molécule d'hydrocarbure saturé.

TABLEAU III.

c......	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
$\frac{\varepsilon^*}{k}$ (°K).....	148	250	322	381	432	479	523	564	603	641

Prenons le modèle du n-hexane, c'est-à-dire la courbe théorique déduite par homothétie de la courbe expérimentale du n-hexane. Les résultats de la nouvelle confrontation sont représentés sur la figure 2. Pour le n-butane, Λ est donnée à 2 % près dans un intervalle de 30°K et à 5 % près dans un intervalle de 140°K; pour le n-octane, à 2 % dans un intervalle de 180°K et à 5 % dans un intervalle de 300°K; pour le n-décane, à 2 % dans un intervalle de 140°K et à 5 % dans un intervalle de 240°K. Les figures 3 et 4 précisent, pour le n-butane et le n-octane, la courbe expérimentale, la meilleure courbe théorique obtenue à n constant et à ε^*/k donnée dans la littérature et la courbe théorique obtenue par le modèle du n-hexane.

Dans l'hypothèse d'un potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones, il est indispensable de faire varier l'exposant de la répulsion en fonction de la température en vue de donner un modèle, ici celui du n-hexane, applicable à une famille de corps, ici les hydrocarbures saturés.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) H. BRUSSET, L. KAISER et D. DEPEYRE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 749.
(2) H. BRUSSET, L. KAISER et D. DEPEYRE, *Conditions d'application du modèle cellulaire* (à paraître).

(Centre de Recherches de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, 75-Paris, 3e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Extraction liquide-liquide par les acides dialcoylphosphoriques : Influence de la nature de l'élément extrait, de la nature du solvant, de celle du diluant.* Note (*) de MM. **Yvon Mogno** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Georges Champetier.

En explicitant les principaux équilibres parallèles constituant l'équilibre d'extraction, il est possible d'approfondir l'effet d'un changement de diluant, de solvant, ou d'élément extrait.

La bibliographie sur l'extraction liquide-liquide par les acides di-alcoylphosphoriques concerne presque uniquement les valences supérieures à 2. Nous avons effectué des expériences semblables, sur les alcalins et alcalino-terreux — en utilisant comme solvants l'acide dibutylphosphorique et l'acide di-(2 éthyl hexyl) phosphorique — de façon à acquérir une vision générale du problème. De l'ensemble des résultats, il ressort que :

1° Les acides dialcoylphosphoriques $(HA)_2$ extraient les espèces cationiques sous forme de chélates stables en phase organique, selon le schéma le plus général :



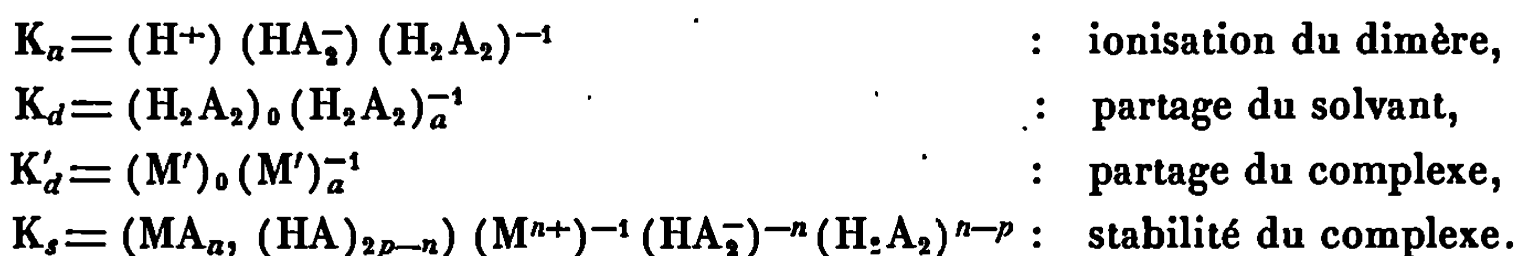
$$\underset{a}{M^{n+}} + \underset{0}{p\,H_2A_2} \rightleftharpoons \underbrace{MA_n\,(HA)_{2p-n}}_{M'_0} + \underset{a}{n\,H^+}$$

Le coefficient d'extraction est

$$D = \frac{M'_0}{M^{n+}_a} + \frac{(H_2A_2)^p}{(H^+)^n}.$$

2° Le schéma de l'extraction, indépendant de la nature de la phase organique (solvant + diluant), peut différer d'un ion à l'autre, pour une valence donnée (alcalins).

Faisons intervenir :



$K_a = (H^+)\,(HA_2^-)\,(H_2A_2)^{-1}$: ionisation du dimère,

$K_d = (H_2A_2)_0\,(H_2A_2)_a^{-1}$: partage du solvant,

$K'_d = (M')_0\,(M')_a^{-1}$: partage du complexe,

$K_s = (MA_n,\,(HA)_{2p-n})\,(M^{n+})^{-1}\,(HA_2^-)^{-n}\,(H_2A_2)^{n-p}$: stabilité du complexe.

La constante K de l'équilibre s'écrit alors

$$K = \frac{(K_a)^n}{(K_d)^p} K'_d K_s.$$

Remarques. — 1° K_a et K_d dépendent uniquement du système (solvant + diluant).

2° Les travaux de G. Schwarzenbach, H. Ackermann et P. Ruckstuhl (1) sur les chélates d'alcalino-terreux ont montré que

$$\log K_s = a . p_{K_a} + b,$$

b caractérise la structure d'ensemble de l'agent chélatant (chaînes droites, chaînes ramifiées, noyaux benzéniques);
le terme $a.p_{K_a}$ définit le détail de cette structure (longueur de chaîne, substitutions etc.); dans le cas des solvants très acides que nous étudions, il est négligeable vis-à-vis de b; or, en explicitant b en fonction du rayon ionique r de l'élément extrait, on trouve

$$b \sim c - \frac{d}{r} + \frac{e}{r^2},$$

où c, d, e positifs ne dépendent que de la structure du solvant.

TABLEAU.

Coefficients de log K *dans le cas des trivalents (toluène diluant).*

r (Å).	α.	β.	γ.
HDEHP	85,5	179,3	94,3
HD*i*AP	82,8	172,2	93,4
HDBP	69,0	153,0	82,7

3° L'étude de l'influence d'un changement de diluant ou de solvant nous conduit à la précision suivante :

$$\log K'_d\,(\text{solvant, diluant, ion}) = \log F\,(\text{solvant, diluant}) + \log I\,(\text{ion}).$$

Nous pouvons développer $\log I = f(r)$ (dont les variations sont d'ailleurs faibles) sous la forme : $f + g/r + h/r^2$.

On aboutit en définitive pour log K à une formule du type

$$\log K = \alpha - \frac{\beta}{r} + \frac{\gamma}{r^2},$$

où : α est fonction du système (solvant + diluant); β et γ positifs ne dépendent que de la structure du solvant.

L'accord est très satisfaisant dans le cas des trivalents (tableau, *fig.*).

Dans le cas des divalents et des monovalents, la détermination des coefficients est moins précise, mais on peut proposer les expressions :

$$\log K = 10{,}7 - \frac{39{,}2}{r} + \frac{26{,}4}{r^2}: \quad \text{alcalino-terreux, HDEHP — toluène}$$

et

$$\log K = \bar{5}{,}57 - \frac{0{,}67}{r} + \frac{0{,}91}{r^2}: \quad \text{alcalins, HDEHP — dodécane.}$$

Les résultats expérimentaux donnent alors lieu aux interprétations suivantes :

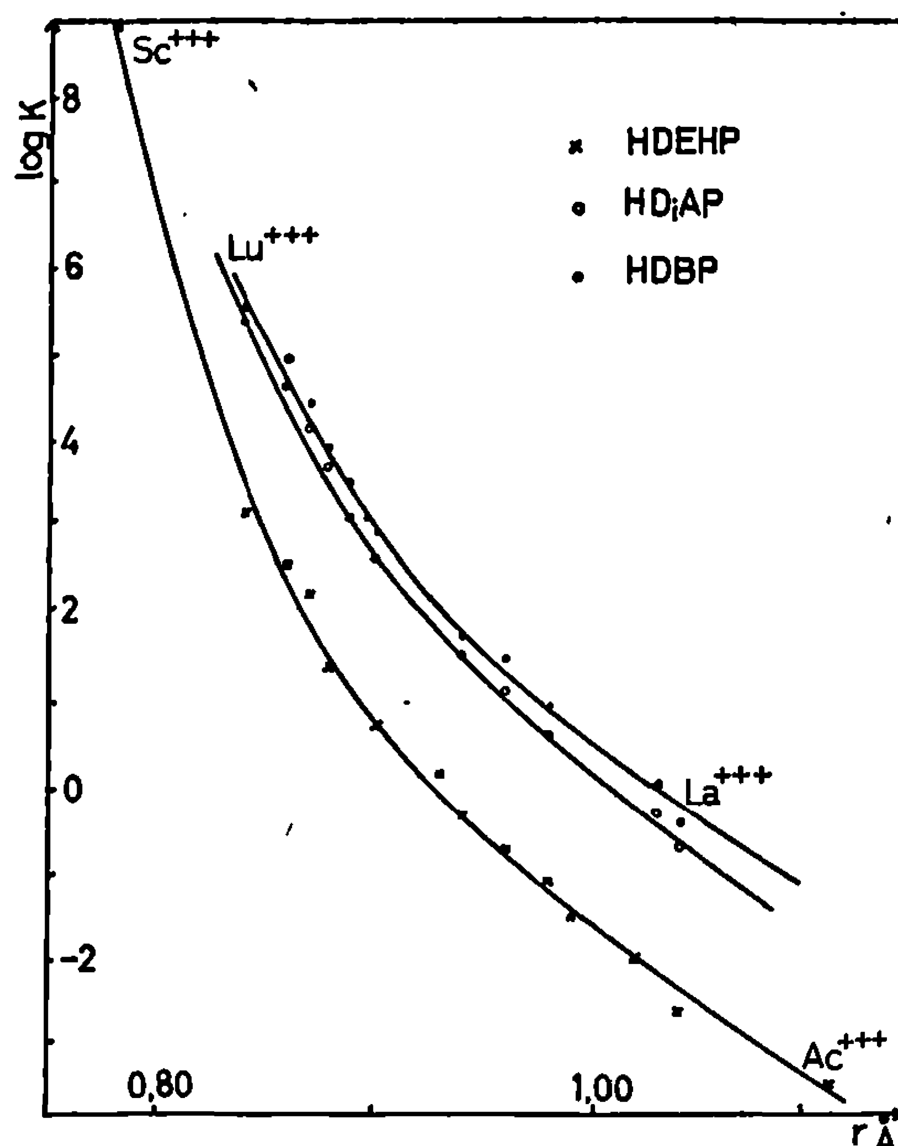
1. *Influence de la valence de l'élément extrait.* — Du point de vue qualitatif le schéma de l'extraction dépend directement [équation (1)] de la valence; du point de vue quantitatif, une augmentation de la valence

de l'ion se traduit (α, β et γ croissant) par un élargissement du domaine de variation de $\log K = f(r)$. Son amplitude passe de 2 pour les alcalins à 4 pour les alcalino-terreux et 13 pour les trivalents.

2. *Influence du rayon ionique.* — Elle s'exerce essentiellement sur K, et se traduit par une diminution de l'extraction lorsque r augmente.

3. *Influence de la nature du solvant :*

— S'il n'intervient pas de changement de structure, mais un simple allongement d'une chaîne existante, seule est modifié le terme α, qui



Influence du rayon ionique sur l'extraction des trivalents.

croît légèrement : Un allongement de chaîne accroît faiblement l'efficacité sans modifier la sélectivité.

— Si la structure du solvant se complique (adjonction de ramifications) les termes α, β, γ augmentent, et l'on observe :

a. une diminution de l'extraction, d'autant plus nette que le radical alcoyl est plus ramifié et que ses ramifications sont plus proches de l'atome oxygéné;

b. une augmentation du pouvoir sélectif, également d'autant plus nette que la structure du solvant devient plus complexe.

On voit que les qualités d'efficacité et de sélectivité s'excluent mutuellement : Le solvant donnant l'extraction la plus sélective est celui qui extrait le moins, quantitativement.

4. *Influence de la nature du diluant.* — De la façon la plus générale, α donc K varient comme $1/K_d$, c'est-à-dire en sens inverse de K'_d. Pour un schéma donné, l'augmentation du caractère polaire du diluant diminue l'efficacité sans modifier la sélectivité. Cet effet est d'autant plus net que le schéma de l'extraction fait intervenir plus de molécules de solvant (p grand).

En conclusion : Des considérations théoriques et expérimentales conduisent à représenter le coefficient d'extraction d'un cation par les acides dialcoylphosphoriques par l'expression $\log K = \alpha - \beta/r - \gamma/r^2$. Séparant les paramètres, elle permet d'interpréter les résultats expérimentaux avec plus de rigueur que la formule en k/r généralement proposée.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) G. Schwarzenbach, H. Ackermann et P. Ruckstuhl, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 1175.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier*, 75-*Paris*, 3e
et *Département de Chimie, C. E. N.,*
92-*Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Origine de l'anisotropie de conductibilité électrique des cristaux de structure* NiAs. Note (*) de M. **Jacques P. Suchet**, présentée par M. Georges Champetier.

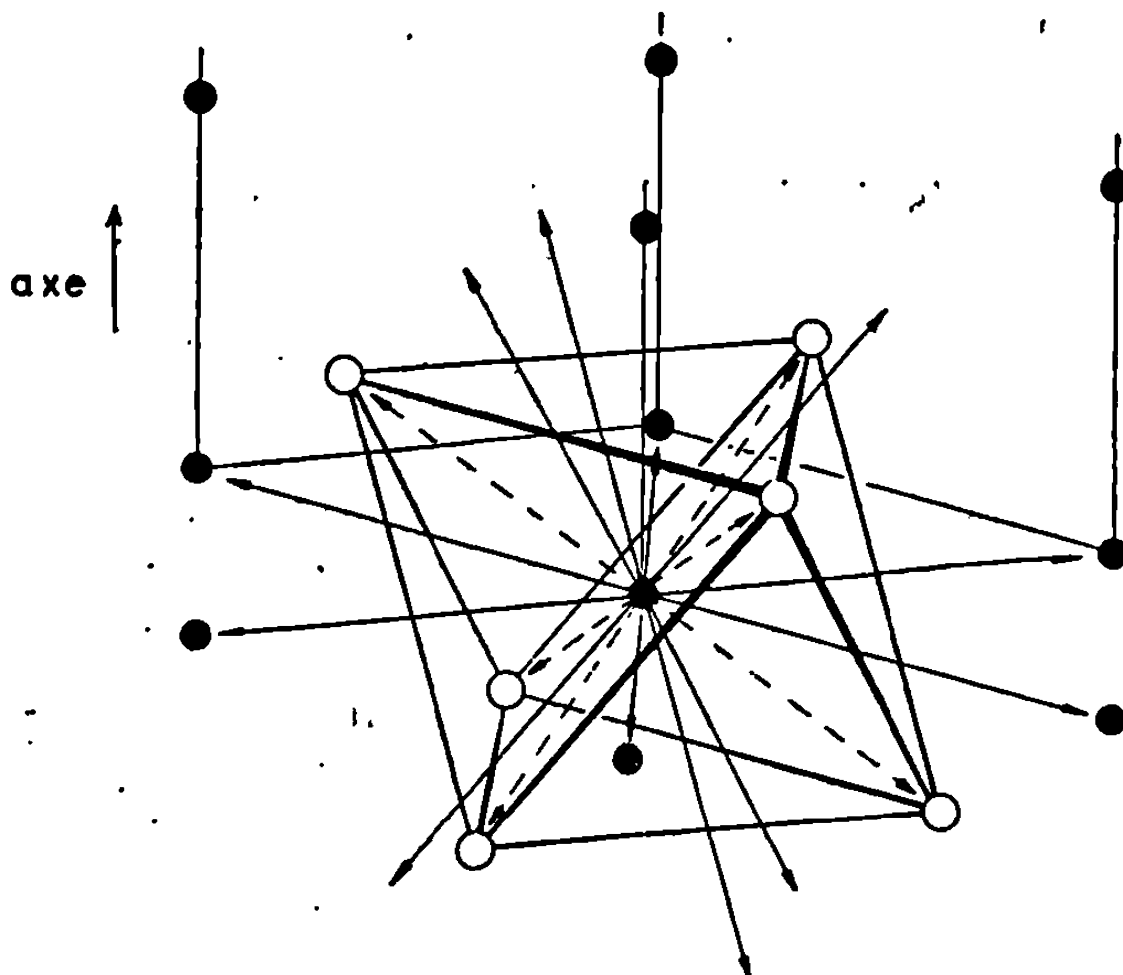
On explique la plus grande conductibilité électrique dans les plans (001) par la prédominance fréquente d'un mécanisme de transport par transferts d'électrons *d* et par meilleur recouvrement des orbitales $d\varepsilon$ dans ces plans.

De nombreux composés équiatomiques de métaux de transition cristallisent dans la structure hexagonale $B\,8_1$ de type NiAs. La distance de deux atomes de métal voisins y est de $c/2$ parallèlement à l'axe hexagonal et de a dans les plans (001) perpendiculaires. Comme le rapport c/a est de 1,63 dans la structure idéale, on en déduit que la distance intermétallique est de l'ordre de 20 % inférieure dans le premier cas et l'on pourrait donc penser *a priori* que la conductibilité électrique est un peu plus grande le long de l'axe. Les études de Kamigaichi et coll. [1] et Hirahara et coll. [2] sur FeS contredisent absolument ce point de vue. Le but de la présente Note est de proposer pour cette anomalie une explication reposant sur le mécanisme de la semi-conductibilité et la nature des liaisons interatomiques.

Le monosulfure de fer hexagonal subit à 138°C une transformation consistant, vers les températures supérieures, en une brusque contraction du paramètre c, le rapport c/a passant de 1,69 (surstructure NiAs) à 1,66 (structure NiAs pure) [3]. Son caractère semi-conducteur de part et d'autre de ce point a été mentionné par plusieurs auteurs et définitivement confirmé par Benoit [4]. Kamigaichi et coll. [1] et Hirahara et coll. [2] ont observé une anisotropie : le rapport de la conductivité dans un plan (001) à la conductivité le long de l'axe est de l'ordre de 10^6 vers 60°C et reste de 10 au-dessus de la transformation. L'étude de l'effet Hall par Fujime et coll. [5] montre en outre que la densité des porteurs ne varie pas sensiblement, de sorte que la discontinuité observée est celle de la mobilité des porteurs. Or cette mobilité n'est aussi étroitement liée aux distances interatomiques que dans le cas d'un mécanisme de transport par transferts d'électrons *d* entre atomes de fer.

Dans la structure NiAs normale ($1{,}55 < c/a < 1{,}7$), la cohésion du cristal est certainement due au recouvrement des fonctions orbitales des électrons *p* des atomes de métal et de métalloïde. Pearson [6] a montré que toute autre hypothèse était incompatible avec les propriétés électriques et magnétiques de MnTe et Men'shikov et coll. [7] ont prouvé expérimentalement, par l'étude de la position de la raie d'émission K_{β_1}

des spectres X, que les électrons *d* du chrome participaient très peu aux liaisons avec le métalloïde dans CrSb, CrS, CrSe et CrTe. Dans le cas de FeS, la variation de la susceptibilité magnétique, bien que complexe, indique un ordre de grandeur de S = 2 pour l'atome de fer ([3]), incompatible ici avec l'existence de liaisons par orbitales hybrides d^2sp^3 ou d^2p. L'approximation ainsi justifiée (liaisons par orbitales *p*) entraîne logiquement celle d'un environnement quasi octaédrique et d'une division de l'énergie des électrons *d* en deux sous-niveaux $d\varepsilon$ et $d\gamma$. On peut donc



Direction des fonctions orbitales $d\varepsilon$ (flèches pleines), $d\gamma$ et *p* (flèches interrompues) des électrons d'un atome de métal (point noir) entouré des six atomes de métalloïde (points blancs).

raisonnablement avancer que les six électrons *d* de l'atome de fer divalent se répartissent en 3 sur le sous-niveau $d\varepsilon\alpha$ et 2 sur $d\gamma\alpha$ (spins parallèles) et 1 sur $d\varepsilon\beta$ (spin antiparallèle).

Ce dernier sous-niveau, partiellement rempli, peut ainsi être le siège de transferts entre atomes voisins. Ces transferts n'auront toutefois effectivement lieu que si la densité d'électrons *d* ne s'annule pas dans l'espace qui sépare les deux atomes, c'est-à-dire s'il existe un recouvrement suffisant des fonctions orbitales $d\varepsilon$ de chacun d'eux. La figure empruntée à Kjekshus et coll. ([8]), indique l'orientation des fonctions orbitales $d\varepsilon$, $d\gamma$ et *p* des électrons d'un atome de métal. Le modèle tridimensionnel qu'elle peut aider à construire montre que les trois fonctions $d\varepsilon$ contenues dans le plan (001) sont exactement dirigées vers les plus proches voisins métal de ce plan, tandis que les trois autres fonctions font avec la direction des plus proches voisins métal des plans adjacents (c'est-à-dire avec l'axe

hexagonal) des angles appréciables. La proximité relative des voisins métal des plans adjacents ne doit donc pas faire illusion, puisque le recouvrement des fonctions $d\varepsilon$ y est beaucoup moins bon. Nous pensons que cette remarque explique l'anisotropie de FeS et qu'un phénomène analogue existe dans les autres cristaux de cette structure.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) T. Kamigaichi, T. Hihara, H. Tazaki et E. Hirahara, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1956, p. 606.

(2) E. Hirahara et M. Murakami, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 281.

(3) T. Hihara, *J. Sc. Hiroshima Univ.*, A, 22, 1958, p. 215.

(4) R. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 119.

(5) S. Fujime, M. Murakami et E. Hirahara, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 183.

(6) W. B. Pearson, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 886.

(7) A. Z. Men'shikov et S. A. Nemnonov, *Fiz. Met. Metallov.*, 10, 1965, p. 390.

(8) A. Kjekshus et W. B. Pearson, *Progress Sol. State Chem.*, 1 (éd. H. Reiss), Pergamon, New-York, 1964, p. 83.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide,*
C. N. R. S.,
92-Bellevue-Meudon, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure du para-azoxyanisole à l'état nématique.* Note (*) de MM. **Pierre Delord** et **Jean Falgueirettes**, présentée par M. Jean Wyart.

De la comparaison des résultats obtenus par analyse de Fourier, des courbes d'intensité équatoriale du monocristal liquide, et de la fonction distance interatomique d'un modèle cristallin, découle une interprétation possible de la structure du liquide. Le calcul de l'intensité diffusée par le modèle cristallin permet de retrouver les principaux anneaux de diffusion du monocristal liquide.

L'interprétation des résultats obtenus à partir de la diffusion équatoriale des rayons X par un monocristal liquide orienté par un champ magnétique, est rendue malaisée par le manque de résolution sur les courbes de distribution [1].

On peut toujours construire des modèles donnant l'environnement d'une molécule donnée, compatibles avec l'allure de la fonction distance interatomique expérimentale du monocristal liquide, mais ce travail ne saurait conduire au choix d'un modèle particulier.

Il nous a paru plus intéressant de comparer l'environnement d'une molécule tel qu'on peut le concevoir d'après les résultats obtenus, et l'environnement d'une molécule dans le cristal.

La structure exacte du para-azoxyanisole n'est pas connue avec précision. Pour nos calculs nous avons utilisé la meilleure hypothèse qui existe à notre connaissance [2]. On connaît le groupe de symétrie et les paramètres du cristal, la direction commune à toutes les molécules ainsi que l'angle du plan de chacun des cycles benzéniques avec un plan de référence. Ces éléments sont suffisants pour fixer les positions des molécules les unes par rapport aux autres et pour déterminer la fonction, distance interatomique d'un ensemble cristallin quelconque en projection sur un plan perpendiculaire à la direction d'allongement des molécules.

Nous avons choisi un ensemble de sept molécules (une molécule entourée de six autres), tel qu'il se présente dans le cristal (*fig. a*). Le dénombrement et le classement des distances interatomiques par valeurs croissantes, a été effectué sur ordinateur « I. B. M. 360 ».

1. Comparaison aux divers résultats expérimentaux : (*voir* tableau).

A l'ensemble des distances entre axes de molécules (4,1, 4,5 et 4,8 Å) du cristal correspond un des pics principaux à 4,7 Å de la courbe de distribution d'atomes pour le monocristal liquide, ce pic donne de ce fait, la distance moyenne entre les molécules les plus proches.

De même, les distances entre axes des molécules du cristal, voisines de 7,5 et 9,1 Å correspondent à des pics de distances interatomiques du liquide.

TABLEAU.

Distance entre axes de molécules (modèle)...	–	–	–	4,1	4,5	4,8	–	–	–	–	7,5	8,1	–	9,1	–
r(A°).....	Position des pics de distance interatomique														
Modèle cristallin..	3	3,3	3,6	4	4,3	5	5,4	6	6,4	7,1	7,5	8,1	8,8	9,2	9,8
Monocristal liquide (¹) (300 Gs, 100°C)....	–	–	3,8	–	4,7	–	–	6	–	–	7,5	–	–	9	–
Monocristal liquide 16000 Gs(³), 122°C.....	–	–	3,7	–	4,2	5	–	6	6,8	–	7,6	–	8,4	9,5	–

Ces résultats confirment que les distributions cylindriques d'atomes donnent de façon satisfaisante les distances moyennes entre molécules.

Le pic à 8,1 Å, qui correspond à l'un des paramètres du cristal, ne se retrouve pas sur sa distribution d'atomes obtenue pour un monocristal liquide orienté par un champ magnétique faible, mais peut correspondre au pic à 8,4 Å qu'on trouve lorsqu'on emploie des champs magnétiques intenses [3].

Les pics à 3,8 et 6 Å ne correspondent pas à des distances moyennes entre molécules pour le modèle cristallin.

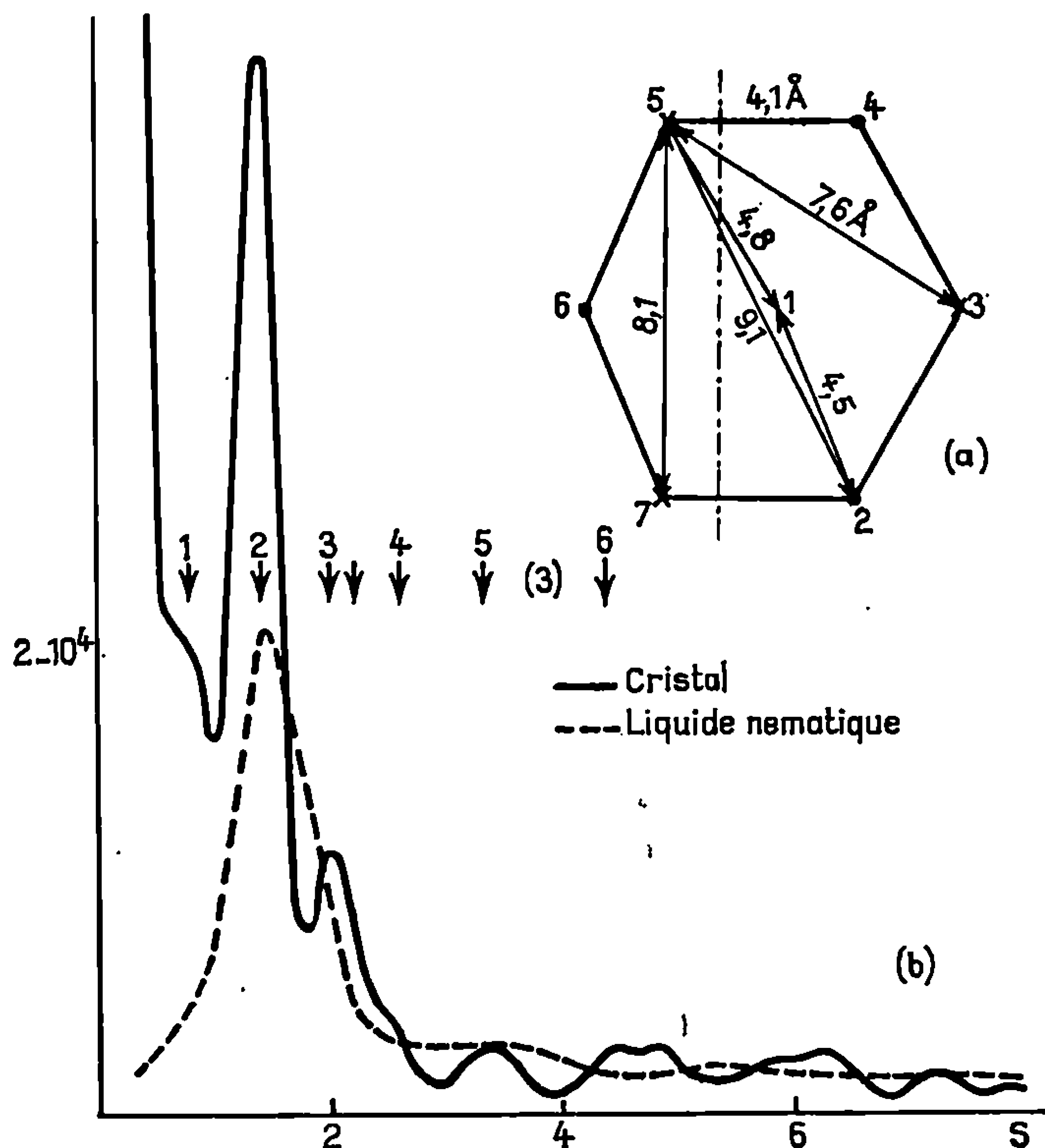
Le pic à 3,8 Å est essentiellement dû à des distances (en projection sur un plan perpendiculaire à l'axe d'isotropie), entre atomes les plus proches de molécules telles que 1 et 3. Le pic à 6 Å est dû à des distances de même type, mais entre atomes lointains appartenant à des molécules telles que (1 et 3), (1 et 5) et (1 et 4) (*fig. a*).

Le fait qu'on retrouve ces distances pour le monocristal liquide est important; cela revient à dire qu'on retrouve sur les courbes de distributions certaines des contributions qui sont des moyennes, non pas sur les rotations indépendantes des molécules, mais sur des oscillations de ces molécules (chaque molécule a une position définie par rapport à ses voisines, l'ensemble peut avoir une orientation quelconque).

Ce résultat explique pourquoi le calcul des distributions d'axes de molécules, qui suppose pour le calcul des facteurs de structure moyens la libre rotation de la molécule, ne donne pas de résultats très satisfaisants [1].

Un modèle hexagonal très compact dans lequel les molécules sont imbriquées (les CH_3 d'une molécule au voisinage du groupement azoxy de l'autre) permet d'interpréter complètement les résultats obtenus par rayons X.

Pour faciliter le dépouillement des diagrammes de diffraction, il est intéressant de calculer l'intensité diffusée par un élément de cristal.



Intensités équatoriales moyennes
du cristal et du monocristal liquide.

2. Intensité moyenne diffusée par un élément de cristal composé de huit molécules. — Si l'on considère le paquet de molécules parallèles que constitue le cristal, comme un ensemble de paires d'atomes j et k, distants de r_{jk} en projection, la moyenne en azimuth de l'intensité diffusée, dans le plan équatorial de l'espace réciproque s'écrit

$$I(S) = \sum_j \sum_k f_j f_k J_0(S r_{jk}) = \sum f^2 + 2 \sum_{j>k} \sum f_j f_k J_0(S r_{jk}).$$

Si S est le module du vecteur diffusion :

$$S = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}.$$

Le calcul appliqué à un ensemble de huit molécules a conduit au résultat donné sur la figure *b*.

Le maximum peu marqué entre S = 0,8 et 1,1, correspond au premier anneau équatorial que nous n'avons jamais obtenu, mais qu'on obtient avec des champs magnétiques très intenses ([2]).

Il provient essentiellement des contributions des molécules séparées par des distances voisines de 7,5, 8,1 et 9,2 Å.

La position du pic le plus intense à S = 1,4 correspond exactement à celle de l'anneau principal du liquide orienté et provient de molécules distantes de 4,5 Å. On retrouve ainsi par le calcul, la position des principaux anneaux de la diffusion équatoriale du monocristal liquide ([3]).

	1 E.	2 E.	3 E.	4 E.	5 E.
Position calculée, S......	0,80	1,40	2	2,6	3,3
» expérimentale, S......	0,80	1,40	2,25	2,72	3,34

D'autres maximums, beaucoup plus faibles correspondent aux interférences intramoléculaires; leur position ne correspond pas très bien à celle que l'on trouve dans le phénomène expérimental parce que l'expérience fournit en fait une moyenne des contributions des cycles benzéniques.

(*) Séance du 28 octobre 1968.

([1]) P. Delord et J. Falgueirettes, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1432.

([2]) Cette structure est à l'étude dans notre laboratoire.

([3]) I. G. Chistiakov et V. M. Chaikovskii, *Kristallographia*, 12, n° 5, septembre-octobre 1967, p. 883-887.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution de la diffusion matérielle au déplacement de l'énergie d'excitation électronique dans les solvants aromatiques.* Note (*) de M. **Charles Tanielian**, présentée par M. Maurice Letort.

Le transfert de l'énergie d'excitation électronique entre un solvant aromatique S et un soluté fluorescent F s'effectue en deux étapes [(1), (2), (3)]. La première consiste en un déplacement de l'excitation dans le solvant, à la fois par diffusion matérielle (coefficient $D = D_S + D_F$, où D_S et D_F sont les coefficients de diffusion du solvant excité et du soluté dans S) et par migration de l'énergie entre molécules voisines (coefficient Λ). Selon Voltz (1) cette migration s'établit par résonance quantique ($\Lambda = \Lambda_1$), tandis que pour Birks (3) elle est due à la formation et dissociation rapide d'excimères ($\Lambda = \Lambda_2$). La seconde étape correspond au passage de l'énergie sur le soluté. D'après Voltz, ce passage se fait par interaction des dipôles de transition, selon le mécanisme étudié par Förster, et peut être caractérisé par une distance critique R_0 pour laquelle le transfert s'effectue avec une probabilité égale à 0,5; pour Birks, en revanche, cette seconde étape se produit lors d'un choc moléculaire entre l'espèce excitée et le soluté (distance intermoléculaire : $R = R_S + R_F$, où R_S et R_F sont les rayons moléculaires du solvant excité et du soluté).

Le processus global du transfert de l'excitation du solvant au soluté peut être caractérisé par une constante de vitesse k_t. Selon Voltz (2) :

$$k_t = 4\pi \frac{N}{1000} (D + \Lambda_1) \frac{R_0}{2} \left\{ 1 + R_0 [(D + \Lambda_1) \tau_S]^{-\frac{1}{2}} \right\}, \quad (1)$$

N désignant le nombre d'Avogadro et τ_S la vie moyenne de l'état excité du solvant pur, et selon Birks :

$$k_t = 4\pi \frac{N}{1000} (D + \Lambda_2) R \left\{ 1 + R [(D + \Lambda_2) \tau_S]^{-\frac{1}{2}} \right\}. \quad (2)$$

Afin d'obtenir l'ordre de grandeur des coefficients Λ à partir des constantes de vitesse k_t déterminées expérimentalement et faute de les trouver dans la littérature, on affecte généralement aux quantités D et R des valeurs qui négligent l'existence d'excimères et que l'on admet constantes sans tenir compte de la nature du solvant et du soluté. Le but de la présente Note est d'estimer les grandeurs D et R pour les systèmes les plus couramment employés dans ce type d'étude et de pouvoir ainsi évaluer, avec plus de précision, les importances relatives des processus de diffusion matérielle et de migration de l'énergie d'excitation dans les solvants aromatiques.

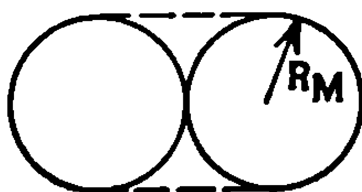
L'équation de l'équilibre $M^* + M \rightleftharpoons D^*$, de constante $K_e = [D^*]/[M^*][M]$, décrit la formation et la dissociation d'excimères dans les solvants aromatiques (M, M^* et D^* représentent respectivement les molécules de mono-

mères dans les états fondamental et excité et celles d'excimères). Soient $m = [M^*]/[M^*] + [D^*] = 1/1 + K_e[M]$ et $d = 1 - m$ les fractions d'espèces excitées dans les états M^* et D^*. Les valeurs de m et d pour quelques solvants aromatiques (tableau I) se déduisent de celles de K_e déterminées dans une étude précédente [4].

Le transfert d'énergie est possible, aussi bien à partir des excimères que des molécules de monomère excitées. Il est donc nécessaire de tenir compte des contributions relatives de chacune de ces espèces au déplacement de l'excitation par diffusion matérielle et pour cela modifier les expressions du coefficient D et de la distance R :

$$D = D_S + D_F = m\,D_M + d\,D_D + D_F \quad \text{et} \quad R = R_S + R_F = m\,R_M + d\,R_D + R_F,$$

où D_M et D_D sont les coefficients d'autodiffusion du solvant et de diffusion de l'excimère dans S et R_M et R_D les rayons moléculaires de M et D. Le coefficient d'autodiffusion du benzène est connu ($D_M = 2{,}12.10^{-5}\,\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).



Comme ceux des autres solvants ne le sont pas, nous les avons calculés à l'aide de la formule de Houghton [5] qui donne $2{,}13.10^{-5}\,\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour C_6H_6. Pour estimer le coefficient D_D, supposons que la molécule de monomère soit sphérique et que la forme du dimère soit analogue à deux sphères en contact. Le comportement hydrodynamique de D sera, alors, celui du modèle limité par les traits pointillés sur la figure. Dans cette hypothèse on a [6] : $D_D/D_M = 1/2{,}5^{1/3}.1{,}044 \simeq 0{,}71$ et donc $D_S = (m + 0{,}71\,d)\,D_M$.

Nous avons pris, comme dans une publication antérieure [7], la moitié du diamètre de collision effectif du monomère pour mesure des rayons moléculaires R_M. D'après la relation de Stokes-Einstein, $D_M R_M = D_D R_D$ et puisque $D_D \simeq 0{,}71\,D_M$ on a $D_D \simeq 1{,}41\,R_M$ et donc $R_S = (m + 1{,}41\,d)\,R_M$. Les valeurs de D_M, R_M et D_S, R_S ainsi obtenues sont consignées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Solvant.	m.	d.	R_M (Å).	R_S (Å).	$D_M.10^5$ ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).	$D_S.10^5$ ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).
Benzène.....	0,17	0,83	2,65	3,55	2,1	1,6
Toluène.....	0,35	0,65	2,9	3,7	2,2	1,8
p-xylène.....	0,73	0,27	3,05	3,4	1,9	1,75

Nous avons déjà estimé D_F et R_F pour plusieurs solutés dans différents hydrocarbures [7]. C'est pourquoi nous ne donnerons, dans le tableau II, que la moyenne des valeurs trouvées, dans chaque solvant, pour les solutés suivants : *p*-terphényle (TP), diphényl-2.5 oxazole-1.3

(PPO) et phényl-2 biphényl-5 oxadiazole-1.3.4 (PBD). En prenant, de même, la moyenne des valeurs de R_0 (²) et k_t (³) trouvées dans chaque solvant pour ces mêmes solutés (tableau II) et connaissant τ_S (²), on peut obtenir les coefficients Λ_1 et Λ_2 à partir des relations (1) et (2).

TABLEAU II.

Solvant.	$k_t.10^{-9}$ ($M^{-1}.s^{-1}$).	R_0 (Å).	R(a) (Å).	$D_F.10^5$(b) ($cm^2.s^{-1}$).	$D.10^5$ ($cm^2.s^{-1}$).	$\Lambda_1.10^5$ ($cm^2.s^{-1}$).	$\Lambda_2.10^5$ ($cm^2.s^{-1}$).	$\frac{D}{D+\Lambda_1}$	$\frac{D}{D+\Lambda_2}$.
Benzène.....	51	17,5	7,4	1,1	2,7	3,75	5,7	0,42	0,32
Toluène.....	55	18,5	7,55	1,3	3,1	3,25	5,7	0,485	0,35
p-xylène....	57	20	7,3	1,3	3,05	2,85	6,5	0,515	0,32

(a) Obtenus en prenant $R_F = 3,9$ Å qui représente la moyenne des valeurs de R_F trouvées pour TP, PPO et PBD.

(b) Obtenus en prenant, pour chaque solvant, la moyenne des valeurs de D_F relatives à TP, PPO et PBD.

On constate que le type de migration de l'excitation proposé par Birks et représenté par $M_1^* + M_2 \rightleftharpoons D_{12}^* \rightarrow M_1 + M_2^*$, etc. est caractérisé par un coefficient Λ_2 très supérieur à celui Λ_1, qui correspond au mécanisme de Voltz schématisé par $M_1^* + M_2 \rightarrow M_1 + M_2^*$. On remarque également qu'en passant du benzène au xylène, les valeurs de Λ_1 décroissent, alors que celles de Λ_2 ont tendance à augmenter. Les conséquences de ces observations seront discutées dans une Communication ultérieure.

La connaissance des valeurs des coefficients Λ et D permet d'évaluer le rapport $D/D + \Lambda$ qui caractérise la contribution de la diffusion matérielle au déplacement de l'énergie d'excitation (tableau II). On constate que la diffusion matérielle participe à ce déplacement pour le tiers dans le cas du mécanisme de Voltz et pour près de la moitié dans celui de Birks.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(¹) R. VOLTZ, G. LAUSTRIAT et A. COCHE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1473.

(²) R. VOLTZ, J. KLEIN, C. TANIELIAN, H. LAMI, F. HEISEL, G. LAUSTRIAT et A. COCHE, *Électronique nucléaire*, Paris, 1963, p. 71.

(³) J. B. BIRKS et J. C. CONTE, *Proc. Roy. Soc.*, A, 303, 1968, p. 85.

(⁴) C. TANIELIAN, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1315.

(⁵) G. HOUGHTON, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 1628.

(⁶) F. PERRIN, *J. Phys. Rad.*, 7, 1936, p. 1.

(⁷) C. TANIELIAN, *Proc. Int. Conf. Luminescence*, Budapest, 1966, p. 468.

(*CERCHAR*, B. P. nº 27, 60-*Creil*, *Oise*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *La liaison bore-brome : propriétés magnétooptiques, magnétiques et optiques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent** et **Gérard Cros**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'étude des propriétés magnétooptiques, magnétiques et optiques d'un certain nombre de composés bromés du bore (BBr_3, $RBBr_2$ et R_2BBr) montre que la liaison B—Br peut être incluse dans les systématiques additives qui conviennent par ailleurs aux liaisons B—C, B—O et B—Cl mais auxquelles échappe la liaison B—F.

Au cours d'un travail précédent [1] nous avons montré que contrairement aux liaisons B—C, B—O et B—Cl, la liaison B—F échappe complètement au domaine d'application des systématiques additives et qu'il n'est même pas possible de rendre compte de son comportement en prenant en considération la forte évolution de son caractère ionique partiel. On est ainsi fondé à attribuer à cette liaison un caractère multiple par intervention d'une rétrocoordination du fluor au bore. Il est généralement admis [2] que cette rétrocoordination déjà très atténuée dans les composés chlorés est pratiquement nulle pour ce qui est des composés bromés qui, par ailleurs, se caractérisent par une très faible évolution du caractère ionique partiel de leurs liaisons [3]. Il est donc prévisible que ces composés présenteront un comportement « normal » et qu'il sera possible d'inclure la liaison B—Br dans les systématiques additives de liaisons. Ceci se trouve entièrement confirmé par l'étude que nous avons faite de divers termes de la série $R_nB\,Br_{3-n}$.

Les résultats obtenus pour ce qui est de la densité (d_4^{20}), de l'indice de réfraction (n_D^{20}) et des grandeurs moléculaires (rotation magnétique $\rho_{0,578}$, aimantation χ et réfraction $R_{0,580}$ calculée par la formule de Lorenz-Lorentz) sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

N°.	Composé.	d_4^{20}.	n_D^{20}.	$[\rho]_M$ (µrd).	χ_M (10^6 u.é.m. C.G.S).	R_M (cm³).
1.....	BBr_3	2,6362	1,5270	896,0	85,5	29,2
2.....	$C_2H_5BBr_2$	1,8574	1,4782	796,0	81,6	30,5
3.....	$C_3H_7BBr_2$	1,5819	1,4670	874,5	95,5	37,4
4.....	$(C_3H_7)_2BBr$	1,1021	1,4380	840,0	104,6	42,2
5.....	$(C_4H_9)_2BBr$	1,0424	1,4470	1012,0	127,3	52,60

Suivant notre habitude [1] nous envisageons les motifs caractéristiques formés par les trois liaisons issues du bore dont les contributions se calculent facilement en tenant compte des modules propres aux restes carbonés R [[4], [5], [6]]. Ces valeurs sont mentionnées dans la partie supérieure du tableau II; elles sont, à leur tour, susceptibles d'être utilisées pour

déterminer les modules individuels des trois liaisons. Pour ce faire, nous pouvons :

— ou bien admettre que la liaison B—C conserve dans les différents termes de la série $R_nB\,Br_{3-n}$ des modules constants identiques à ceux qui la caractérisent dans les trialcoylbore BR_3,

$\rho_{B-C} = 45\,\mu rd$; $10^6\chi_{B-C} = -2{,}37$ u. é. m. C. G. S. (1) et $R_{B-C} = 1{,}95\,cm^3$ (7)

et parvenir ainsi aux valeurs figurant dans le tableau II sous l'indication (A) ;

— ou bien, pour ce qui est de la rotation, prendre en considération l'évolution du module en fonction du caractère ionique partiel suivant $\rho_{B-C} = 99{,}6 - 10{,}7 . I_{B-C}$ (8). Ces variations sont d'ailleurs relativement faibles :

$$I_{B-C} = 4{,}2\ (RBBr_2);\quad 4{,}6\,(R_2BBr)\quad \text{et}\quad 5{,}3\,(R_3B)\ (3)$$

et

$$\rho_{B-C} = 54{,}7\,(RBBr_2);\quad 50{,}4\,(R_2BBr)\quad \text{et}\quad 45{,}0\,(R_3B).$$

Les valeurs ainsi calculées pour la rotation de la liaison B—Br — rapportées dans le tableau II sous l'indication (B) — différent assez peu de celles (A) obtenues dans la première hypothèse.

TABLEAU II.

		BBr_3.	$RBBr_2$.	R_2BBr.
	Composé......			
Motif caractéristique.	nature...............	Br—B(Br)(Br)	...C—B(Br)(Br)	Br—B(C...)(C...)
	$\rho(\mu rd)$...............	896	644	397
	$10^6\chi$ (u. é. m. C. G. S.).	85,5	58,7	33,5
	R (cm³).............	29,2	22,0	14,2
(A) Liaison B—Br.	$\rho(\mu rd)$..............	299	299	307
	$10^6\chi$ (u. é. m. C. G. S.).	28,5	28,1	28,7
	R (cm³)...............	9,7	10,0	10,4
(B) Liaison B—Br	$\rho(\mu rd)$....................	299	295	296

Il est d'ailleurs normal si l'on considère que la liaison B—C a un caractère évolutif d'étendre cette hypothèse à la liaison B—Br. Le caractère ionique partiel de celle-ci ne change en réalité que faiblement dans la série $R_nB\,Br_{3-n}$:

$$I_{B-Br} = 8{,}8\ (n=0);\quad 8{,}7\ (n=1)\quad \text{et}\quad 9{,}4\ (n=2)\ (3);$$

il n'en reste pas moins que le module ρ_{B-Br} décroît alors, comme on pouvait s'y attendre, quand le caractère ionique partiel I_{B-Br} croît. La relation entre ces deux grandeurs peut d'ailleurs être explicitée :

$$\rho_{B-Br} = 324 - 2{,}9\,I_{B-Br}.$$

Elle est formellement analogue à celles qui ont été trouvées pour les liaisons B—O, B—C et B—Cl (8).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les composés $RBBr_2$ et R_2BBr ont été préparés par la méthode de Mc Cusker et Bright (9) c'est-à-dire par chauffage prolongé d'un mélange formé de tribromure de bore et de trialcoylbore dans des proportions moléculaires égales respectivement à 2 et à 1/2. Le tribromure de bore est d'origine commerciale.

En plus des caractéristiques déjà signalées dans le tableau I, nous mentionnerons les températures d'ébullition (°C/mm) : 90_{760} (n° 1), 95_{760} (n° 2), 32_{10} (n° 3), 38_{11} (n° 4), $39_{0,5}$ (n° 5) qui sont en bon accord avec les données de la littérature [(6), (10)]. La pureté de ces échantillons a également été vérifiée à l'aide des spectres de résonance magnétique du noyau ^{11}B.

Les spectres sont constitués par un pic unique dont la position : $\delta^{11}B$ (10^{-6} par rapport à $(CH_3)_2O.BF_3$) = — 40,2 (n° 1); — 66,8 (n° 2); — 66,4 (n° 3); — 84,0 (n° 4); — 84,8 (n° 5), est conforme aux déterminations mentionnées dans la littérature (10).

Remarquons enfin que, conformément aux observations de Mc Cusker et Bright (9), nous avons noté que les dérivés monobromés sont très stables tandis que les dérivés dibromés s'altèrent rapidement par dismutation. En quelques heures les spectres de R. M. N. de ces composés présentent en effet quatre pics d'absorption correspondant respectivement au trialcoylbore ($\delta^{11}B \simeq -86.10^{-6}$), au composé dibromé ($\delta^{11}B \simeq -63.10^{-6}$) et au tribromure de bore ($\delta^{11}B \simeq -40.10^{-6}$).

Les mesures magnétooptiques et magnétiques ont été réalisées à l'aide du dispositif du laboratoire et dans les conditions habituelles déjà décrites (11).

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) J.-P. LAURENT, J.-P. TUCHAGUES et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 789.

(2) *Cf.* par exemple : F. A. COTTON et J. R. LETO, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 993.

(3) J.-P. LAURENT, J.-F. LABARRE et J.-P. BONNET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1148.

(4) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.

(5) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.

(6) A. I. VOGEL, W. T. GRESSWELL, G. H. JEFFERY et J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.

(7) B. M. MIKHAILOV, T. A. SHCHEGOLEVA et YU. N. BUBNOV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk*, 1962, p. 413.

(8) F. GALLAIS, J.-F. LABARRE, D. VOIGT et P. DE LOTH, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1175.

(9) P. A. MC CUSKER et J. H. BRIGHT, *J. inorg. nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2261.

(10) H. NÖTH et H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11, 1968, p. 399.

(11) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 13, n° 6, 1961, p. 677.

(Département de Chimie inorganique,
38, *rue des Trente-Six-Ponts*, 31-*Toulouse, Haute-Garonne.)*

CATALYSE. — *Étude de l'isomérisation du butène-1 au contact de quelques tamis moléculaires.* Note (*) de MM. **Jean-François Tempère** et **Boris Imelik**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'isomérisation du butène-1 en ses isomères sur les zéolites synthétiques a été étudiée. La sélectivité catalytique de ces solides dépend du type de la charpente aluminosilicique. L'activité catalytique semble être liée à la présence d'une acidité protonique.

Nous avons étudié l'isomérisation catalytique du butène-1 en ses isomères *cis*-butène-2 et *trans*-butène-2, au contact des tamis moléculaires Na A [1], Na X, Na Y [2], Na Z [3] et de leurs formes dérivées obtenues par échange cationique ou par décationisation [4]. Les expériences ont été effectuées en utilisant un appareillage dynamique : un courant de butène-1 est isomérisé en présence de 150 mg de zéolite préalablement désorbés à 500°C sous vide. Les pourcentages d'isomères obtenus ont été mesurés par chromatographie en phase gazeuse [5] pour un taux de conversion de 10 %.

1. Sélectivité catalytique. — Nous caractérisons la sélectivité catalytique ρ par le rapport en pourcentage d'isomère *trans* sur isomère *cis*. L'expérience montre que les formes Z sont les moins sélectives ($\rho \geq 1$), tandis que les zéolites de type X et Y ont une sélectivité catalytique voisine de celle des silices-alumines [4] : $0{,}4 < \rho < 1$. Par contre, une sélectivité très accusée en faveur de la formation de l'isomère *trans*-butène-2 a été observée sur les catalyseurs de type A (Ca A, Ag A, Li A, Sr A, HA) : ρ est en général compris entre 5 et 7. Après la réaction, des essais de piégeage des phases adsorbées à la surface des zéolites A ne permettent pas de récupérer des quantités supplémentaires de *cis*-butène-2. De plus, l'adsorption d'un mélange équimoléculaire de *cis*-butène-2 et de *trans*-butène-2 à des températures inférieures au seuil d'activité catalytique mesurable, s'effectue en faveur du *trans*-butène-2 avec un tamis Ca A et d'une façon non préférentielle sur le catalyseur Mg X par exemple.

Pour mieux comprendre le mécanisme de la sélectivité catalytique des tamis moléculaires de type A, nous avons isomérisé successivement le butène-1, le *cis*-butène-2 et le *trans*-butène-2, sur ces tamis contenant les ions Ca. Les valeurs rassemblées dans le tableau I montrent que les sélectivités sont telles qu'elles favorisent les réactions produisant l'isomère *trans* et défavorisent, au contraire, celles produisant l'isomère *cis*-butène-2.

Tableau I.

Réactifs.	Produits %. Butène-1.	*Trans*-butène-2.	*Cis*-butène-2.
Butène-1	–	39	7
Trans-butène-2	6	–	1,6
Cis-butène-2	1,58	4,17	–

En tenant compte de toutes ces observations nous interprétons la sélectivité catalytique des tamis de la manière suivante. Dans une zéolite A, l'accès à la grande cavité est contrôlé par des pores dont le diamètre mesure 4,2 Å. La disposition des cations échangeables est telle qu'il règne un champ électrostatique dirigé parallèlement à l'axe du pore. Une molécule possédant un moment dipolaire tendra à s'orienter dans le sens du champ. Dans ces conditions, le *cis*-butène-2 dont les moments permanents et induits sont perpendiculaires à la double liaison ne pourra pas passer au travers du pore. En effet, ce n'est qu'après une rotation de 90° qu'il aura accès à la grande cavité. Au contraire, l'isomère *trans*-butène-2 acquiert une polarisation induite dirigée suivant l'axe de la molécule et pourra facilement franchir l'anneau à huit ions oxygènes. Quand les pores deviennent plus grands, comme pour les zéolites X et Y, on n'observe plus ce type de sélectivité catalytique.

2. Activité catalytique. — La mesure précise des énergies d'activation E est difficile à cause des phénomènes de désactivation et de diffusion. On trouve néanmoins pour la plupart des catalyseurs des domaines de température où la loi d'Arrhénius est vérifiée. On constate que E est voisin de 28 kcal/mole et ne semble pas varier d'une manière significative avec la nature du cation ou la structure de la charpente du zéolite.

On peut donner une classification par ordre d'activité décroissante :

Formes très actives : HX, HY, HZ, HA, MgX, CaX, MgY.

Formes actives : CeY, Ce MgY, CaA, ZnA, AgA, LiA, LiX, AgX.

Formes d'activité faible : NaY, CeA, BaA, LaA.

Formes inactives : NaA, KA, CsA, NaX, CsX, KY.

Les formes les plus actives sont les zéolites décationisés. Il ne semble pas exister une relation claire entre la valence du cation et l'activité catalytique, bien que les tamis contenant des cations polyvalents soient généralement plus actifs que les tamis à cations monovalents.

Les tamis CsA, NaA, KA, KY, NaX et CaZ sont inactifs. On peut penser que dans certains cas (CsA, CaZ par exemple), la cavité n'est pas accessible au réactif à cause du diamètre important du cation par rapport à celui du pore.

Tableau II.

Temps de lavage.....	0.	5 mn.	48 h.	120 h.
θ (°C)...........	270	190	170	165
ρ...............	0,5	0,4	0,4	0,4

Nous avons remarqué que l'activité de LiX qu'on prépare en échangeant le sodium de NaX avec du $LiNO_3$ dépend du temps de lavage du solide avec de l'eau distillée. On peut voir sur le tableau II que θ, température de réaction nécessaire pour une conversion de 10 % de butène-1,

est très sensible à ce temps de lavage (ou à la quantité d'eau utilisée) et qu'à la suite d'un tel traitement prolongé on obtient un catalyseur très actif. Des résultats analogues ont été obtenus en soumettant les tamis NaX et NaY initialement inactifs à un lavage prolongé avec de l'eau distillée.

Les analyses chimiques montrent qu'en même temps que l'activité catalytique de ces zéolites apparaît, ces solides perdent une fraction de leurs cations. Il semble alors que lors de l'échange ou du lavage une décationisation peut se produire et que, par conséquent, tous les sites anioniques du squelette alumino-silicique ne sont plus neutralisés.

L'ensemble de nos expériences montre que les centres actifs dans l'isomérisation des butènes ne sont pas directement reliés avec la nature et le champ électrostatique du cation. En effet, si c'était le cas on s'attendrait à des variations d'énergie d'activation de la réaction avec les divers cations. En tenant compte des expériences de lavage avec de l'eau distillée, on peut penser que les sites actifs sont des centres acides et probablement d'acide protonique, dont le siège est un site anionique du squelette alumino-silicique qui n'est pas neutralisé par le cation. Le fait que l'activité catalytique des tamis est empoisonnée par de l'ammoniac est à l'appui de cette hypothèse. En effet, si l'on chimisorbe au préalable ou pendant la réaction du NH_3, l'activité catalytique diminue d'une manière considérable. Des expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed et T. L. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5964.

(2) L. Broussard et D. P. Shomaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1041.

(3) W. M. Meier, *Z. Kristallogr.*, 115, 1961, p. 439.

(4) D. W. Breck, *J. Chem. Educ.*, 41, 1964, p. 679.

(5) S. Bielikoff, J. Fraissard et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3271.

(Laboratoire de Chimie générale,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination du courant de transfert lors de l'application d'une double impulsion potentiostatique à un système électrochimique en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Jean Amosse**, Mmes **Bernadette Nguyen** et **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par l'emploi d'un montage électronique approprié, on obtient, par la technique de double impulsion potentiostatique, un oscillogramme $i(\sqrt{t})$ linéaire; dans le cas d'un système étudié en milieu aqueux, on montre que l'on peut calculer, avec une bonne approximation, le temps t_0 auquel correspond le point situé sur le prolongement de la droite $i(\sqrt{t})$, donnant le courant de transfert vrai i_a.

La réponse intensité-temps d'un système électrochimique lors de l'application d'une impulsion potentiostatique rectangulaire peut être assimilée à une fonction parabolique [1] :

$$i = i_a\left(1 - \frac{2\lambda\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}}\right), \tag{1}$$

avec une précision qui dépend de la valeur de $\lambda\sqrt{t}$ [2].

Pour les systèmes étudiés en milieu de sels fondus, on peut obtenir i_a par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $i = f(\sqrt{t})$ au temps $t = 0$ [1]. Il n'en est plus de même en milieu aqueux car la surtension η_2 n'est atteinte par l'électrode qu'après un laps de temps de plusieurs microsecondes pendant lequel l'interface est traversée par un courant qui provoque une variation de concentration en ions actifs devant l'électrode.

Nous avons, tout d'abord, mis au point [3], un générateur de fonction quadratique dont la tension de sortie est appliquée à la base de temps de l'oscilloscope intégré dans le montage impulsionnel. La réponse $i(\sqrt{t})$ apparaissant sur l'écran est alors effectivement une droite [*fig.* 1, système Cd-Cd (II)]; la valeur de $\lambda\sqrt{t}$ répond donc aux conditions de validité de l'équation (1). Puis nous avons déterminé le temps t_0 auquel il faut extrapoler cette droite pour obtenir le courant de transfert vrai i_a.

Si l'impulsion rectangulaire d'amplitude η_2 s'établissait à l'électrode avec un temps de montée nul suivant la courbe $A\eta$ (*fig.* 2 *a*), les variations A_i (*fig.* 2 *b*) de l'intensité en fonction du temps ainsi que celles A_c (*fig.* 2 *c*) de la concentration suivraient les lois paraboliques théoriques. Le courant de transfert i_a serait obtenu par extrapolation de A_i au temps $t = 0$.

Mais la variation effective $\eta(t)$ lors de l'application de l'impulsion d'amplitude η_2 est représentée par la courbe $B\eta$ (*fig.* 2 *a*) dont l'équation, déterminée expérimentalement, peut s'écrire

$$\eta = \eta_2(1 - \exp^{-kt}),$$

k est indépendant de η_2 pour un système donné.

De cette courbe qui traduit la charge d'un système résistance-capacité, on tire la valeur de la constante de temps égale à $1/k$.

Les tracés $B_iB'_i$ (*fig.* 2 *b*) et $B_cB'_c$ (*fig.* 2 *c*) caractérisant le système ne sont paraboliques qu'au-delà de l'abscisse $t = t_2$ pour laquelle la surtension se fixe effectivement à la valeur η_2 (*fig.* 2 *a*). Les courbes obtenues par prolongement des branches paraboliques B'_i et B'_c (*fig.* 2 *b* et 2 *c*) peuvent donc être considérées comme les réponses théoriques à une impulsion rectangulaire A'_η (*fig.* 2 *a*) d'amplitude η_2, qui aurait été appliquée à un

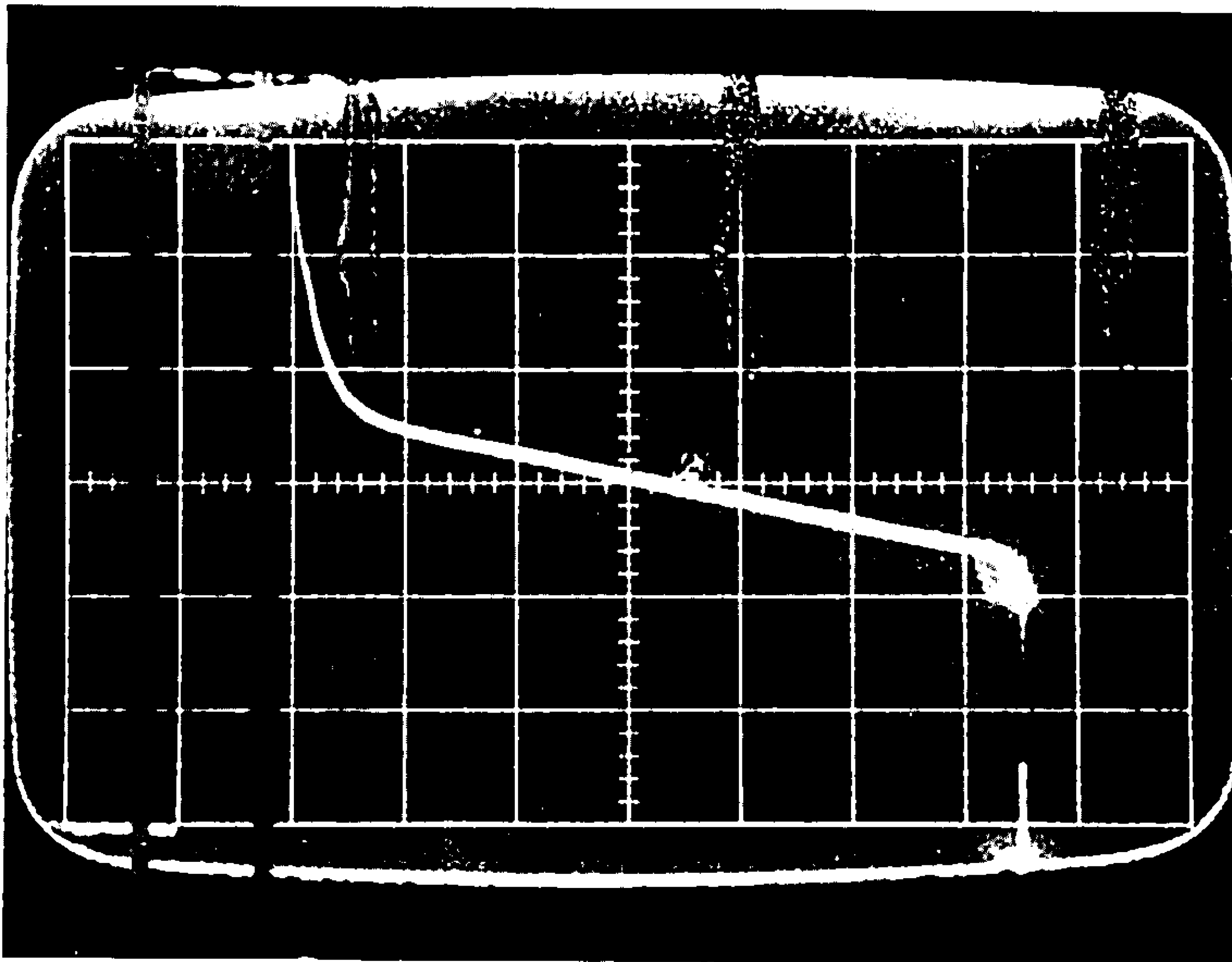


Fig. 1.

temps t_0 tel que $0 < t_0 < t_2$. C'est à cette valeur t_0 qu'il faut extrapoler la courbe B'_i pour obtenir le courant de transfert vrai i_a correspondant à l'impulsion réelle $B\eta$.

La détermination de t_0 se fait à l'aide des courbes $C(t)$ (*fig.* 2 *c*). On remarque que les courbes A_c et B'_c (*fig.* 2 *c*), peuvent se déduire l'une de l'autre par une translation de t_0 effectuée parallèlement à l'axe des temps. On écrit ([4]) que la diminution de concentration intervenant au cours de la variation réelle $B\eta$ (passage de C_0 à C_2 entre $t = 0$ et $t = t_2$ le long de B_c) est égale à celle intervenant au cours de la variation hypothétique $A'\eta$ (passage de C_0 à C_2 entre $t = t_0$ et $t = t_2$ le long de la courbe ponctuée). En outre, on suppose que cette diminution ne dépend que de la quantité d'électricité qui a traversé l'interface, et que la polarisation de diffusion qu'elle crée est négligeable vis-à-vis de η_2. On obtient la relation

$$t_0 = \frac{1}{k}\left\{\left(\frac{\alpha n F \eta_2}{RT}\right)^2\left(\frac{-1+\exp(-2kt_2)}{4}\right) + \frac{\alpha n F \eta_2}{RT}\coth\frac{\alpha n F \eta_2}{RT}\left[1-\exp(-kt_2)\right]\right\}$$

qui, pour $0 < (\alpha n F \eta_2/RT) < 1,5$, se réduit à

$$t_0 \sim \frac{1}{k}.$$

Ce calcul tient compte, à l'encontre de celui proposé par Oldham [2], des courants direct et inverse : si l'on néglige celui-ci, on obtient une fonction t_0 qui n'est, dans aucun domaine de η_2, assimilable à une constante.

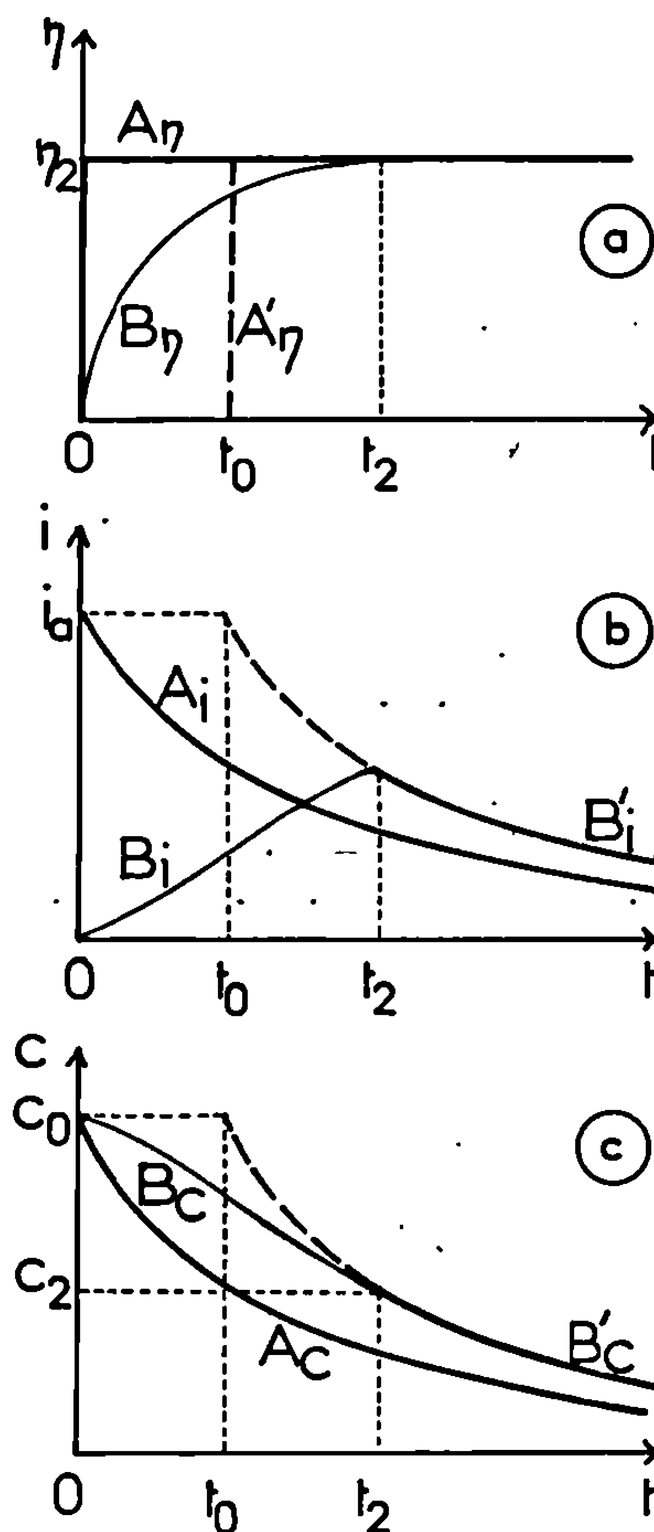


Fig. 2.

Avec une seule détermination préliminaire du paramètre k, on peut donc, par la méthode que nous proposons, tracer une courbe de polarisation $i_a(\eta_2)$.

Nous avons éprouvé cette méthode en l'appliquant au système Cd-Cd (II) en milieu aqueux; dans ce cas simple l'activité du métal peut être considérée comme constante. On obtient une droite de Tafel de pente 58 mV dont l'extrapolation donne une valeur du courant d'échange égale à 16,5 mA.cm^{-2}, d'où l'on tire $\lambda = 38\ s^{-1/2}$. La valeur donnée par la pente de la droite $i(\sqrt{t})$ apparaissant sur l'écran de l'oscilloscope (*fig.* 1) est $\lambda = 40\ s^{-1/2}$. On peut donc penser que les oscillogrammes obtenus sont caractéristiques d'un

système dont la vitesse est effectivement contrôlée à la fois par l'activation et par la diffusion.

On peut alors calculer, pour chaque valeur de η_2 les coordonnées des points de la courbe $B_c B'_c$ (*fig.* 2 *c*) représentant les variations de la fonction $C(t)$; pour cela on intègre la deuxième équation de Fick en introduisant la relation (1) dans les conditions aux limites :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \lambda_{Ox} C(o, t) \exp\left[\frac{-\alpha n F \eta_2}{RT} \exp(-kt)\right] - \lambda_{Red} \exp\left[\frac{\alpha n F \eta_2}{RT} \exp(-kt)\right],$$

λ_{Ox} et λ_{Red} sont indépendants de t.

L'intégration analytique étant impossible, la résolution numérique est faite à l'aide d'une calculatrice « I. B. M. 360 »; on constate que la branche de courbe B'_c ainsi obtenue se déduit effectivement de la courbe théorique A_c (*fig.* 2 *c*) par une translation le long de l'axe des temps de module peu différent de $1/k$; ceci prouve le bien-fondé des approximations proposées pour le calcul conduisant à l'expression $t_0 = 1/k$.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) J. Amosse, J. Bouteillon et M. J. Barbier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 22.

(2) K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 11, 1966, p. 171-187.

(3) D. Nguyen T., *Électronique* (sous presse).

(4) H. A. Laitinen, R. P. Tischer et D. K. Roe, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 546-555.

(*Laboratoire d'Études des Réactions chimiques et électrochimiques minérales, associé au C. N. R. S., 39, boulevard Gambetta, 38-Grenoble, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin sur les oxydes de cobalt.* Note (*) de MM. **Gérard Magner** et **Michel Savy**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction de l'oxygène sur Co_3O_4, en milieu alcalin, s'accompagne de la réduction d'une certaine quantité d'oxyde proportionnelle à la diminution du recouvrement d'oxygène. L'application d'un échelon de potentiel cathodique montre que la réduction irréversible d'une molécule de O_2 s'accompagne de la réduction d'un site Co^{3+}.

En milieu alcalin, sur oxyde de cobalt préparé en couches minces sur support métallique (¹), en présence d'oxygène, par la méthode tensiocinétique (²) il est possible de discerner à la fois un courant de réduction d'oxyde et un courant de réduction d'oxygène.

Après application d'une polarisation cathodique, le courant de réduction de l'oxyde tend vers zéro. Il est ainsi possible de définir une quan-

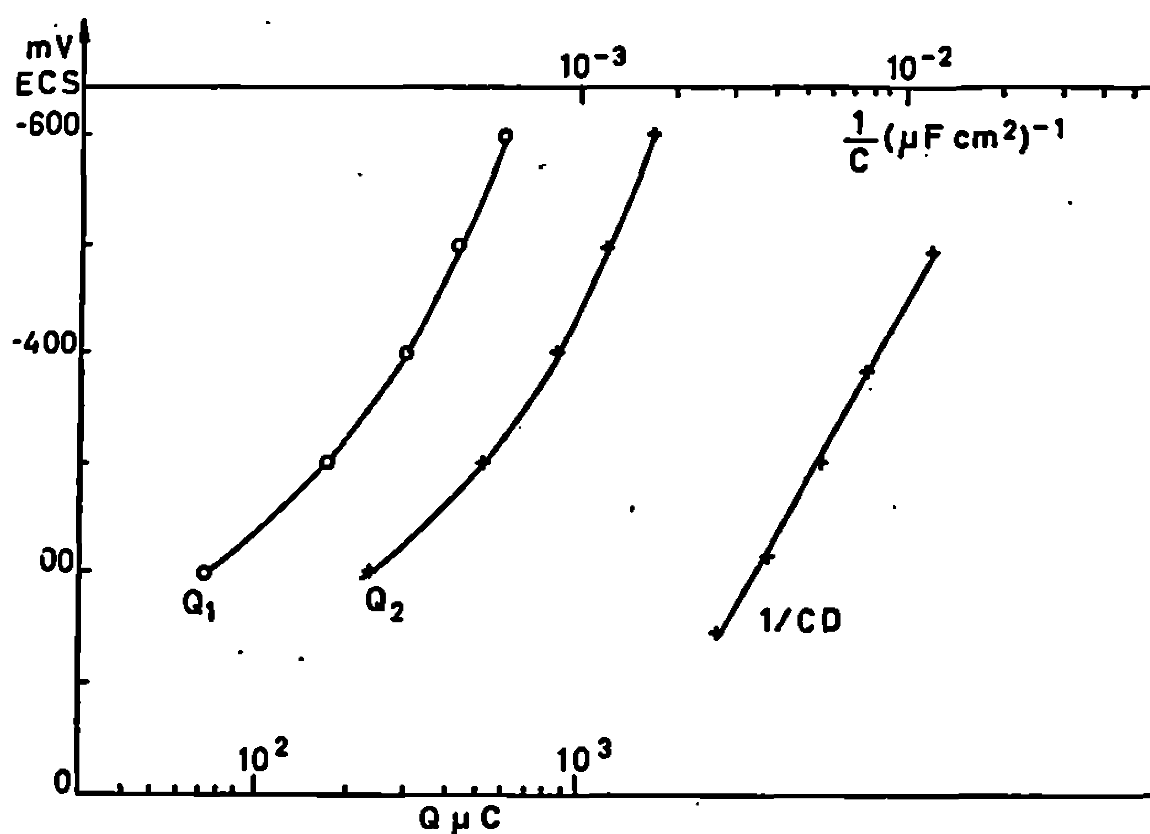


Fig. 1. — Variation de Q_1, Q_2 et la capacité différentielle en fonction du potentiel appliqué.

tité Q_1 d'oxyde réduit, mesurable par la méthode tensiocinétique, fonction de l'amplitude de potentiel appliqué, mais indépendante de la vitesse de balayage pour des vitesses inférieures à $130\ mV.s^{-1}$.

Par ailleurs, par mesure de la capacité différentielle C_D (³), il est possible d'évaluer en fonction de la polarisation, la variation de recouvrement d'oxygène adsorbé, proportionnelle à $\text{Log}\,1/C_D$ pour des recouvrements faibles. En comparant en fonction de la polarisation appliquée, $\text{Log}\,1/C_D$ avec la quantité d'oxyde réduit Q_1, on constate que Q_1 et $\text{Log}\,1/C_D$ sont proportionnels pour les faibles recouvrements (*fig.* 1). Le but de la présente

Note est de déterminer cette relation existant entre Q_1 et la variation de la quantité d'oxygène adsorbé ΔO_2.

Le courant résultant de l'application d'un échelon de potentiel cathodique à partir du potentiel à courant nul peut être divisé en un courant capacitif dû à la charge de la double couche et un courant faradique. Le courant faradique est composé d'un courant de réduction d'oxyde (suivant $Co^{3+} + e \rightarrow Co^{2+}$) et d'un courant dû à la réduction d'oxygène, qui peut lui-même se diviser en un courant stationnaire i_∞, et un courant dû à la réduction irréversible de O_2 adsorbé.

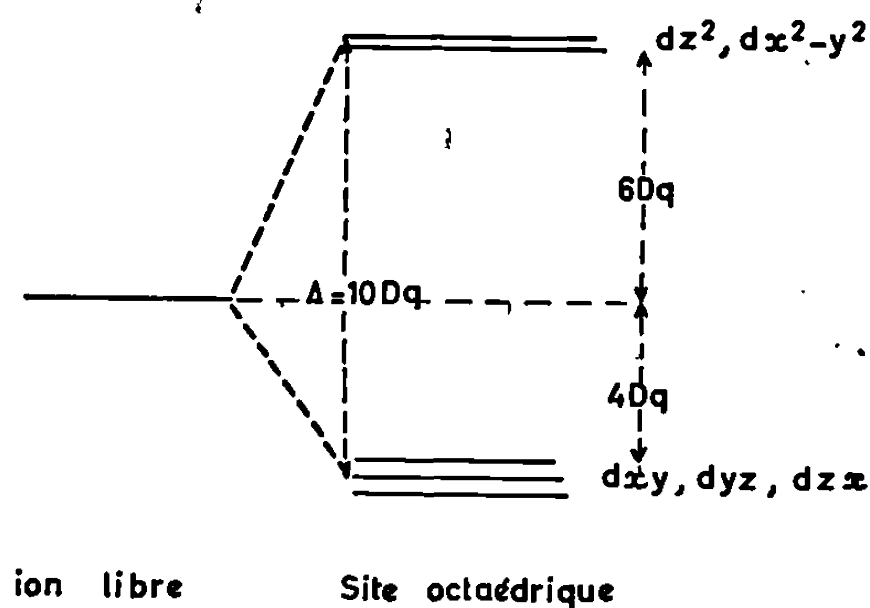


Fig. 2. — Dédoublement des énergies des niveaux sous l'action d'un champ octaédrique.

Il est possible de définir

(1) $$Q_2(\eta) = \int_0^\infty (i(t) - i_\infty)\, dt.$$

Il en résulte

(2) $$Q_2 = Q_C(\eta) + Q_1(\eta) + Q'(\eta).$$

$Q'(\eta)$ étant la quantité d'électricité produite par la réduction irréversible de O_2 adsorbé et $Q_C(\eta)$ la charge de la double couche.

Expérimentalement, on constate (*fig.* 1) que $Q_2 = 3Q_1$. Q_C peut être évalué par la mesure de C_D et reste faible par rapport à Q_1 et Q_2. Il en résulte que $Q' = 2Q_1$ indépendamment de η.

La réduction d'un site Co^{3+} en Co^{2+} entraîne la réduction d'une molécule de O_2 consommant 2 électrons. L'oxygène actif électrochimiquement est adsorbé sur les ions Co^{3+} de Co_3O_4, ce qui permet d'interpréter l'inactivité résultant d'un traitement cathodique prolongé sous He.

Ces résultats sont en accord avec la théorie du champ complexant [4]. Sur Co^{3+} dans le réseau Co_3O_4 [5], le niveau des orbitales d est dédoublé suivant la configuration octaédrique (*fig.* 2), les orbitales dz^2 et $dx^2 - y^2$

étant vides et acceptrices d'électrons vis-à-vis de O_2. La liaison O_2—Co^{3+} est alors une liaison de type π active électrochimiquement. Par contre, sur Co^{2+}, la liaison O_2 adsorbé → Co^{2+} est une liaison chimisorbée forte moins active.

Ce résultat rejoint les constatations de Yeager (6) dans le cas de la réduction de l'oxygène sur le graphite, qui se produit sur les plans cristallins où une liaison π est établie entre l'oxygène adsorbé et le site d'adsorption. Par une étude spectrale et chromatographique gazeuse il serait possible de confirmer l'interprétation avancée.

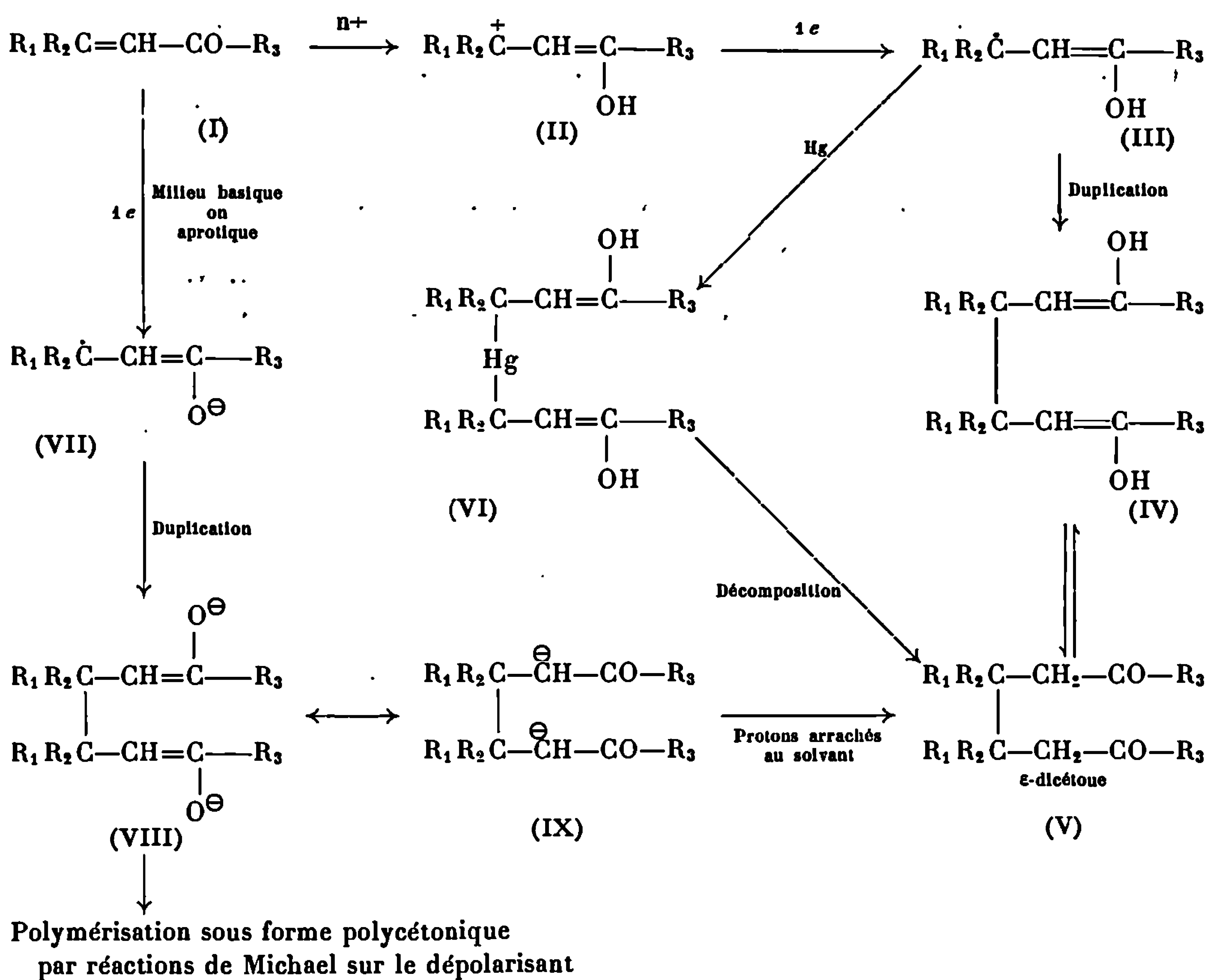
(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) M. Bonnemay, E. Levart, G. Bronoel et M. Savy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4212.
(2) G. Magner et M. Savy, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 944.
(3) M. Savy, *Electrochem. Acta*, 13, 1968, p. 1359-1376.
(4) D. A. Dowden, *Electronic configurations and heterogeneous catalysis. The Journal of the Research Inst. for Catalysis*, Hokkaido University, XIV, n° 1, 1966, p. 1-40.
(5) P. Cossee, *Thèse*, Leiden, 1956.
(6) E. Yeager et A. Kozawa, Rapport Astia A. D. 429248.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand.* 92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Électroréduction à potentiel fixé de quelques cétones α, β-éthyléniques en milieux aqueux et organique.* Note (*) de M. **Jacques Simonet**, présentée par M. Georges Champetier.

Compte tenu des courbes de polarisation obtenues en milieux aqueux et organique [(1), (2), (3)], un certain nombre de cétones éthyléniques ont été réduites à potentiel fixé. Au cours du premier stade de réduction à 1 F, les réactions peuvent être schématisées dans l'ensemble, par le tableau suivant :



Pour la méthylvinylcétone ($R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$), il est possible en milieu acide ($pH < 4$) d'observer la formation d'un dérivé mercurique (VI) déjà signalé (4). Le spectre infrarouge de ce composé (pureté vérifiée par chromatographie sur plaque) montre l'existence d'une bande très intense à $1706\ cm^{-1}$, attestant la subsistance du groupement carbonyle. La décomposition thermique conduit à la dicétone ($\nu_{C=O}$ très forte à $1709\ cm^{-1}$) avec un bon rendement (80 %). Ce résultat paraît en accord avec ceux publiés dernièrement par Wiemann et Bouguerra (5).

Si $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$ (oxyde de mésityle), la formation d'ε-dicétone, bien que privilégiée, n'est pas toujours observée par suite de cyclisations intramoléculaires de la forme (V), conduisant au cétol, puis aux trois produits résultant de sa déshydratation [(1), (6), (7)]. La formation de ces cycles semble quelquefois liée aux méthodes de séparation utilisées : chromatographie en phase vapeur sur colonne diéthylène-glycol; t^o : 110°C. Cependant, la présence en milieu basique du pentaméthyl-1.3.3.4.4 acétyl-2 cyclopentène-1 (Rdt 60 % à pH 12) est certainement favorisée (8).

En milieu non aqueux (diméthylformamide additionné de phénol ou d'acide acétique), il est possible d'isoler une huile dont le spectre infrarouge ($\nu_{C=O}$ à 1706 cm^{-1}) et l'oxime (F 155-156°C) confirment la structure en ε-dicétone.

Cependant, il est bon de noter que la duplication en dérivé dicétonique n'est pas absolue. Ainsi, pour l'oxyde de mésityle (réduction à pH 1) la formation du glycol est prouvée par la présence de sa forme transposée, le tétraméthyl-2.5.5.7 octadiène-2.6 one-4, déjà isolé par voie chimique par Deux (9).

Remarquons ainsi que la réduction de l'oxyde de mésityle conduit, dans au moins deux cas à une cétone α,β-éthylénique, elle-même réductible du fait de sa structure, à un potentiel très voisin.

La réduction de l'isophorone conduit également à l'ε-dicétone (F 163°C). Un seul diastéréoisomère a pu être isolé.

En ce qui concerne les cétones éthyléniques aromatiques ($R_1 = C_6H_5$ et $R_2 = H$), la formation de l'ε-dicétone, quel que soit le milieu, semble générale. Cependant, en milieu aprotique, le rendement apparaît lié à la stabilité du radical anion (VII). Il augmente avec celle-ci. La précipitation des dicétones peu solubles est expliquée par l'arrachement des protons des groupements méthyle du solvant par la base (IX) apparemment très forte. Si $R_3 = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7, l'apparition d'une substance polymérisée est nette, et sa formation vient se superposer à celle de la dicétone. Il a été montré [(10), (3)] que son existence est due à la réaction du diénolate (VIII) sur les molécules non réduites par réactions de Michael successives.

Dans le diméthylformamide additionné d'iodure de tétrabutylammonium, l'ε-dicétone (mélange méso-d, l) précipite; l'intervalle de fusion du mélange est inférieur à un degré :

R_3.	Solvant de recristallisation.	F (°C).
CH_3	Éther sulfurique	153-154
C_3H_7	Éthanol	188-189
i-C_3H_7	»	182-183
t-C_4H_9	»	171-172
i-C_4H_9	»	165-166

Par recristallisation fractionnée, les deux diastéréoisomères peuvent être séparés. Ainsi, pour $R_3 = t\text{-}C_4H_9$, les isomères F 215°C (recristallisation dans l'acide acétique) et F 149°C (recristallisation dans l'éther de pétrole) sont isolés.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) P. Martinet et J. Simonet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3533.
(2) J. Simonet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1546.
(3) J. Simonet, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1967.
(4) L. Holleck et D. Marquating, *Naturwiss*, 49, 1962, p. 468.
(5) J. Wiemann et M. L. Bouguerra, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 215.
(6) R. Pasternak, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 753.
(7) J. Wiemann et M. L. Bouguerra, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 35.
(8) J. Kossanyi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 714.
(9) Y. Deux, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 522.
(10) S. Wawzonek et A. Gundersen, *J. Electrochem. Soc.*, 3, 1964, p. 111.

(Laboratoire de Chimie organique 5,
71, boulevard Côte-Blatin,
Faculté des Sciences, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Tension cathodique minimale de dépôt du nickel sur des monocristaux de cuivre, influence de l'orientation cristalline; application au dépôt sélectif de couches minces sur échantillons polycristallins.* Note (*) de MM. **Gilbert Monnier** et **Claude Bignon**, transmise par M. Marcel Prettre.

La caractéristique courant-tension cathodique du dépôt électrolytique de nickel sur des monocristaux de cuivre est obtenue à l'aide d'un potentiostat.

La tension cathodique minimale de dépôt est fonction de l'orientation cristalline : une variation de 16 mV est constatée pour les plans (110) et (111). Sur un échantillon polycristallin de cuivre et pour une tension cathodique de — 965 mV, rapportée à l'électrode de référence au sulfate mercureux, seuls les plans (110), de plus faible densité atomique, sont recouverts d'un mince film de nickel.

L'étude des dépôts métalliques obtenus par électrolyse sur la face polie d'un monocristal a permis d'analyser, en fonction de l'orientation cristalline, la cinétique de décharge des ions métalliques en solution aqueuse ([1]) et la croissance épitaxique des films formés [([2]), ([3]), ([4])]. Nous

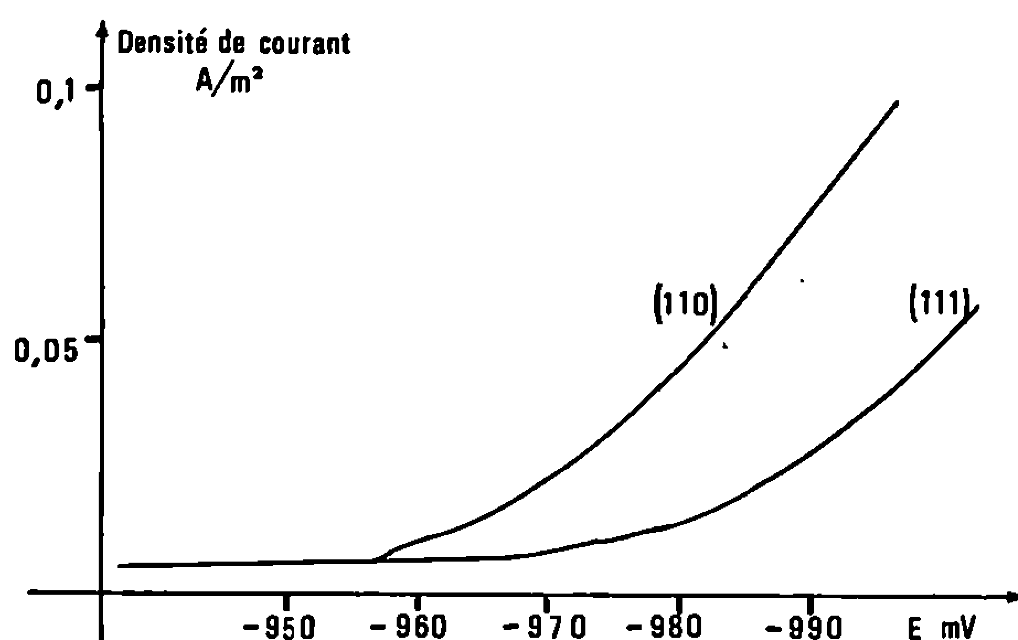


Fig. 1. — Caractéristiques courant-tension enregistrées lors du dépôt électrolytique du nickel sur monocristaux de cuivre, plans (110) et (111), électrode de référence : sulfate mercureux.

nous sommes proposés de mesurer, à l'aide d'un potentiostat, la tension cathodique minimale de dépôt en fonction de l'orientation cristalline.

Le dispositif expérimental comprend trois parties : une cellule d'électrolyse thermostatée, étanche pour maintenir au-dessus de la solution une atmosphère d'azote purifié; un potentiostat « Tacussel PRT 500 » pour imposer une tension déterminée entre la cathode et une électrode de référence au sulfate mercureux; un ensemble enregistreur donnant la caractéristique courant-tension cathodique. Les monocristaux de cuivre (Cu 99,99 %) en forme de disque (diamètre : 10 mm; épaisseur : 2 mm) sont obtenus par la méthode de Benard et Talbot ([5]) modifiée : la solidification est obtenue par refroidissement contrôlé d'un four tubulaire,

l'échantillon étant placé à distance convenable du centre du four. L'orientation des faces est déterminée par diffraction de rayons X suivant la méthode de Laue en retour. L'électrolyte est une solution de sulfate de nickel 1 M/l désaérée et saturée en azote purifié.

L'échantillon monocristallin de cuivre, préalablement poli électrolytiquement à l'aide d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 6 M/l, est placé sur un support délimitant une surface de 25 mm². Après un deuxième polissage de 1 mn, destiné à activer la face étudiée, le support est plongé immédiatement dans l'électrolyte maintenu à 24°C sans agitation mécanique. On impose alors entre l'échantillon et une électrode de référence au sulfate mercureux une tension de — 850 mV, valeur trop négative pour que du cuivre se dissolve, mais insuffisante pour qu'il y ait dépôt de nickel. Après quelques minutes pour permettre la formation de la double couche de Helmholtz [6], le moteur du potentiostat est mis en route, la courbe courant-tension cathodique est alors enregistrée.

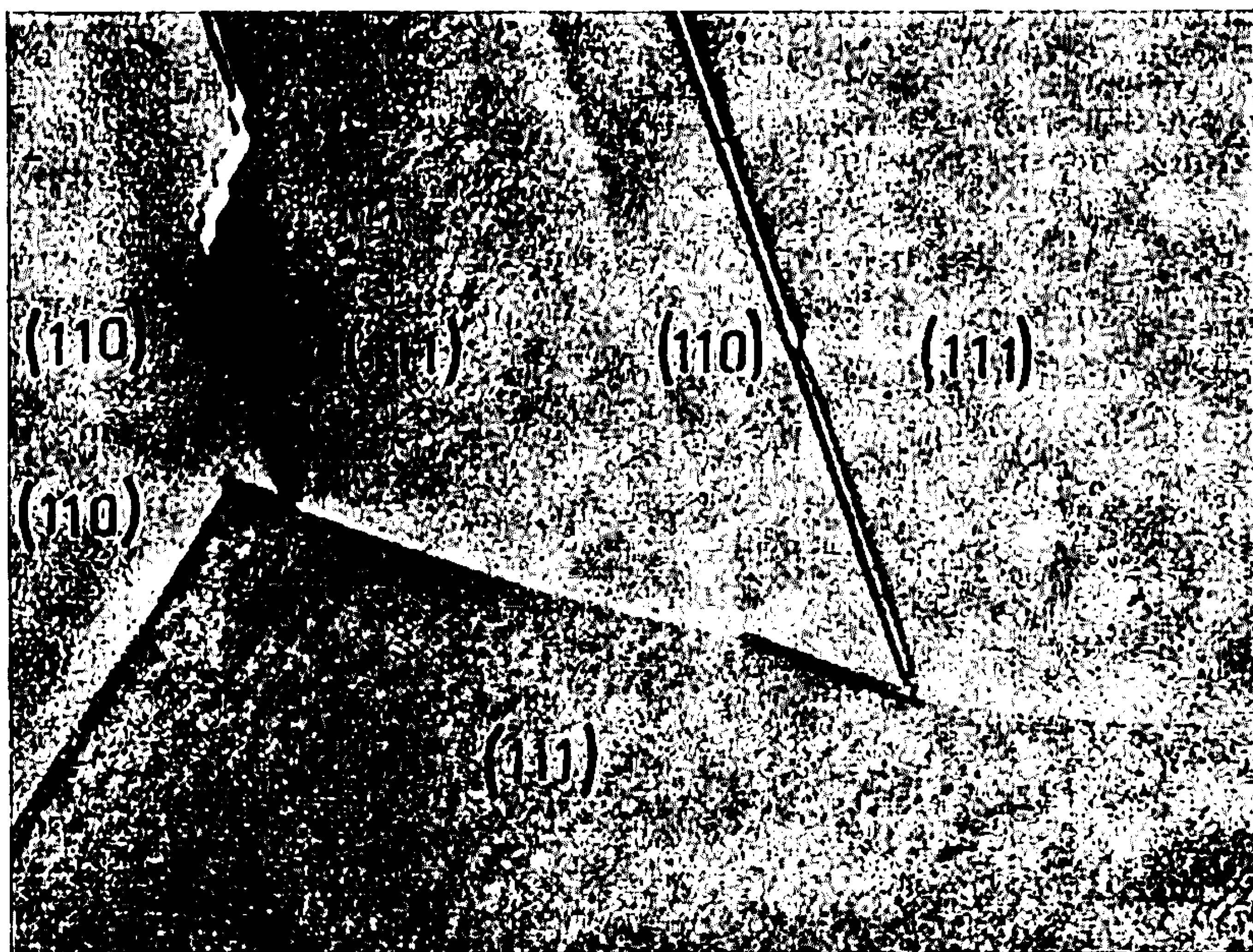


Fig. 2. — Dépôt sélectif de nickel sur échantillon polycristallin de cuivre, seuls les plans (110) sont recouverts de nickel. (G 450.)

Résultats. — La figure 1 résume nos résultats. La tension cathodique minimale de dépôt est de — 956 mV pour le plan (110) et de — 972 mV pour le plan (111), les mesures sont effectuées à ± 2 mV. Une variation de 16 mV est mise en évidence. Entre 20 et 50°C ces valeurs restent sensiblement constantes, seule augmente avec la température, pour une même tension cathodique, la vitesse de dépôt. La décharge par électrolyse des ions Ni^{2+} sur une cathode monocristalline dépend donc de l'orientation du plan de la surface étudiée.

Pour confirmer ce résultat nous effectuons sur un échantillon polycristallin de cuivre à gros grains (surface des grains comprise entre 1 et 2 mm^2) un dépôt de nickel dans les mêmes conditions, la tension cathodique imposée est de — 965 mV par rapport à l'électrode au sulfate mercureux, la durée de l'électrolyse est de 15 mn. L'orientation des grains est déterminée avant expérience par diffraction de rayons X suivant la méthode de Laue en retour.

L'examen au microscope optique de la surface après traitement nous montre que seuls les plans (110), de plus faible densité atomique, sont recouverts d'un mince film de nickel (*fig.* 2).

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) A. Hamelin, *J. Rech. Centre Nat. Rech. Sc.*, 57, 1961, p. 321-351.
(2) A. K. N. Reddy, *J. Electroanal. Chem.*, 6, 1963, p. 141-163.
(3) R. Breckpot, *Anales Real. Soc. Espan.*, B, 61, 1965, p. 51-57.
(4) L. Peraldo Bicelli et G. Poli, *Electrochem. Acta*, 11, 1966, p. 289-296.
(5) P. Lacombe, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 314, 1951, p. 392-409.
(6) J. M. West, *Electrodeposition and Corrosion processes*, D. Van Nostrand Company Ltd, London, 1965, p. 6-8.

(*Laboratoire de Chimie des Matériaux,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,* 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Sur l'anisotropie des joints de grains de l'aluminium pur vis-à-vis de la corrosion par l'eau à haute température.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Boos** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

En soumettant à la corrosion par l'eau à haute température des bi et tricristaux orientés d'aluminium, nous avons étudié la pénétration de l'attaque intergranulaire dans des joints symétriques de flexion autour de ⟨001⟩. Nous avons constaté que ces joints de grains présentent une forme originale d'anisotropie : la vitesse de la corrosion intergranulaire ne dépend pas seulement de la direction qui sert à l'évaluer; sur la direction cristallographique perpendiculaire à l'axe de flexion, elle dépend aussi du sens dans lequel la corrosion progresse. Nous pensons que cette anisotropie se manifeste à l'égard du passage d'atomes d'aluminium du réseau métallique dans l'oxyde.

Des études antérieures [(1), (2), (3)] ont attiré l'attention sur la sévérité de l'attaque intergranulaire que subit l'aluminium pur dans l'eau à partir de 150°C.

L'abord le plus simple d'une étude de ce type de corrosion consiste à mesurer la vitesse de pénétration du sillon d'alumine dans les joints de

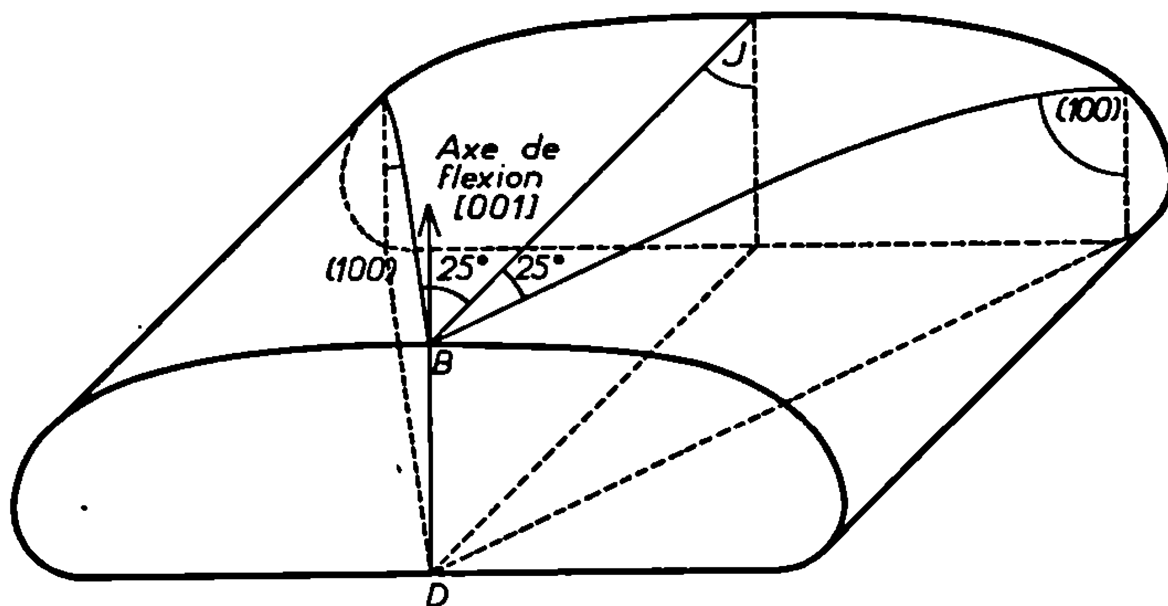


Fig. 1. — Représentation schématique d'un échantillon bicristallin.

grains. Une vitesse est une grandeur vectorielle. On peut dès lors se demander si les joints sont isotropes ou non vis-à-vis de la corrosion, c'est-à-dire si, dans un plan de joint déterminé, la vitesse de l'attaque intergranulaire varie ou non suivant la direction, et éventuellement le sens, dans lequel elle progresse.

Pour répondre à cette question, nous avons préparé des bi et tricristaux orientés (4), en aluminium de titre conventionnel 99,996 %, qui contiennent tous des joints symétriques de flexion de 50° autour d'un axe

commun ⟨ 001 ⟩, comme l'indiquent les figures 1 et 2. En principe il eût été suffisant d'utiliser des bicristaux correspondant au schéma de la figure 1, et de mesurer les vitesses de corrosion intergranulaire à partir des différentes faces de l'éprouvette. Cependant, pour nous mettre à l'abri d'éventuels phénomènes parasites, nous n'avons considéré comme valables que les observations effectuées sur la face supérieure, bombée, des échantillons. En effet, au cours de leur fabrication, la face supérieure des échantillons s'est solidifiée librement; la face plane s'est au contraire solidifiée et refroidie, donc contractée, au contact d'un support en alumine : le frottement qui en résulte a pu créer une déformation plastique locale ([5]), c'est-à-dire des défauts réticulaires qui se seront rapidement entourés d'une atmosphère d'impuretés.

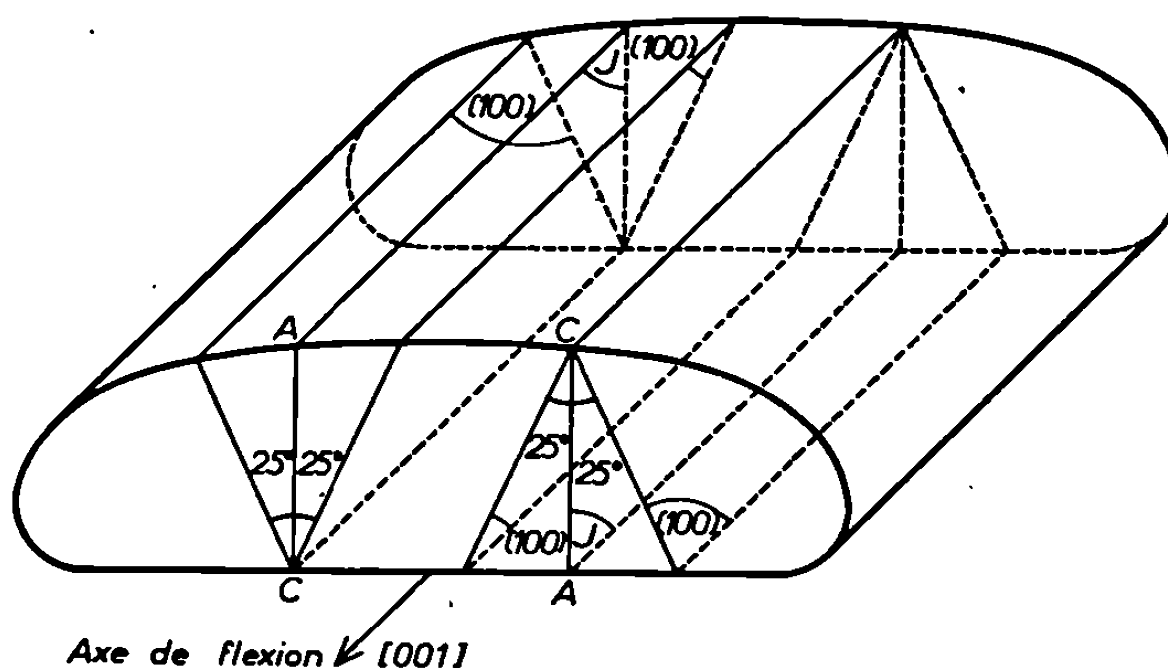


Fig. 2. — Représentation schématique d'un échantillon tricristallin.

Les échantillons prélevés dans ces cristaux sont soumis à l'action de l'eau à haute température. Une observation micrographique faite sur une coupe (*fig.* 3) permet ensuite de mesurer la profondeur du sillon d'alumine qui s'est développé dans le joint. Les bicristaux orientés suivant la figure 1 permettent d'évaluer la pénétration BB′, à partir de la face bombée, dans la direction BD de l'axe de flexion ⟨ 001 ⟩, dont les deux sens sont géométriquement équivalents. Les tricristaux orientés suivant la figure 2 permettent d'évaluer les pénétrations AA′ et CC′, à partir de la face bombée, dans les deux sens $\overrightarrow{AC}$ et $\overrightarrow{CA}$ de la direction perpendiculaire à l'axe ⟨ 001 ⟩, qui ne sont plus géométriquement équivalents.

Après un maintien de 4 h dans l'eau bidistillée à 150°C les pénétrations de l'attaque intergranulaire sont les suivantes :

$$AA' = 28\,\mu,$$
$$BB' = 31\,\mu,$$
$$CC' = 33\,\mu$$

et, après un maintien de 10 h :

$$AA' = 52\,\mu \pm 2\,\mu,$$
$$BB' = 62\,\mu \pm 2\,\mu,$$
$$CC' = 69\,\mu \pm 2\,\mu.$$

On constate que la vitesse de la corrosion intergranulaire ne dépend pas seulement de la direction qui sert à l'évaluer; sur la direction cristallographique perpendiculaire à l'axe de flexion, elle dépend aussi du sens dans lequel elle progresse.

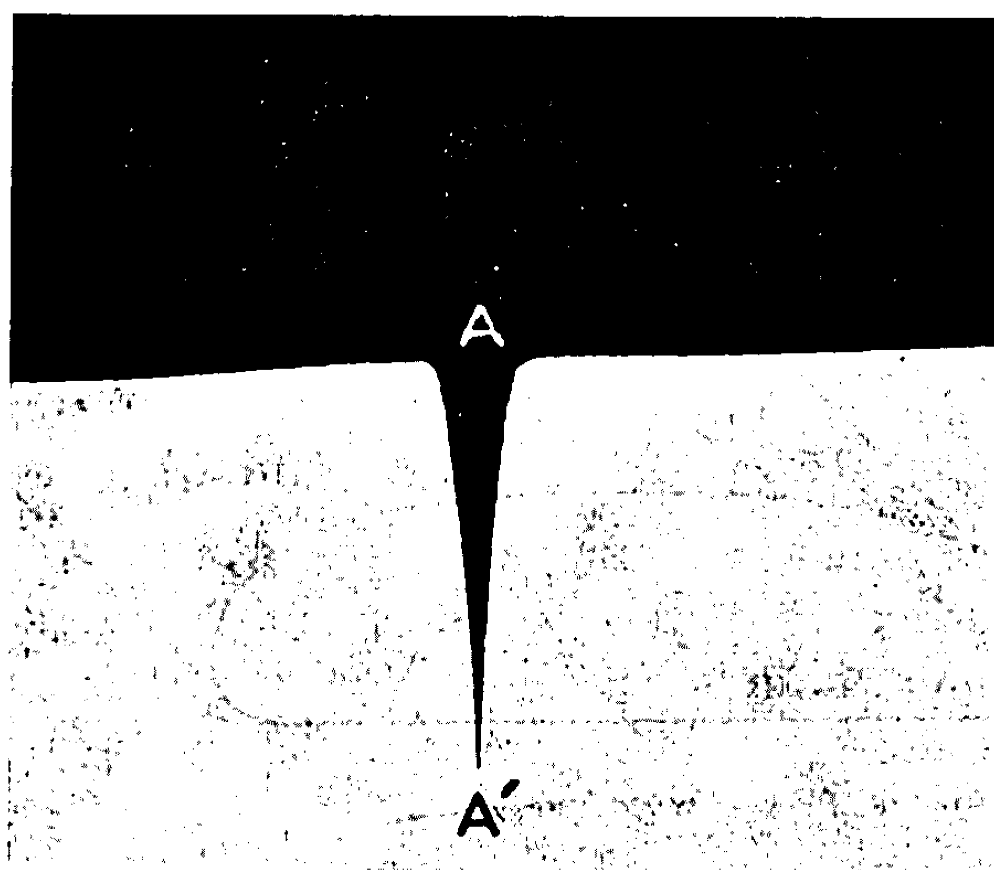


Fig. 3. — Coupe d'un sillon d'attaque intergranulaire. (G × 750.)

Pour trouver une explication de ce phénomène, il importe de s'assurer du processus selon lequel se déroule l'attaque intergranulaire : quels en sont les mécanismes élémentaires, dans quel ordre s'enchaînent-ils, quel est celui qui impose la vitesse de l'attaque ? La réaction d'oxydoréduction entre l'aluminium et l'eau fait intervenir deux mécanismes (formation d'alumine et dégagement d'hydrogène) eux-mêmes décomposables en plusieurs étapes, auxquelles il convient d'ajouter le fluage entraîné par les contraintes nées de la formation d'alumine.

Quelques auteurs [8] pensent que l'attaque est régie par la diffusion d'hydrogène dans le métal, qui constituerait une étape préalable à son dégagement. Celui-ci se ferait alors de façon suffisamment brutale pour entraîner une décohésion du métal, qui permettrait son oxydation.

Les observations que nous avons faites nous conduisent plutôt à penser que le dégagement d'hydrogène suit la formation d'alumine, c'est-à-dire le passage d'atomes d'aluminium du réseau métallique dans l'oxyde. L'attaque progressant plus vite dans le sens $\overrightarrow{CA}$ que dans le sens $\overrightarrow{AC}$,

on en déduit que ce passage est plus facile dans le sens $\overrightarrow{AC}$ que dans le sens $\overrightarrow{CA}$ (*fig.* 2). Dans la suite de notre travail nous examinerons la validité de cette hypothèse, et nous chercherons à interpréter cette forme originale d'anisotropie présentée par les joints de grains.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) H. Coriou, L. Grall et J. Hure, *Rev. Mét.*, 53, 1956, p. 775.

(2) P. Lelong et J. Herenguel, *Rev. Mét.*, 53, 1956, p. 784.

(3) J. Herenguel et P. Lelong, *Rev. Aluminium*, 35, 1958, p. 991.

(4) C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 661 et 769.

(5) J. Lévy, *Thèse*, Paris, 1968.

(6) J. E. Draley et W. E. Ruther, *Corrosion*, 12, 1956, p. 441 *t* et 480 *t*.

(*Département de Métallurgie,*
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,* 42-*Saint-Étienne, Loire.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Détermination par des techniques de traceur des coefficients de diffusion du fer et du nickel dans des alliages fer-nickel et du fer et du cobalt dans des alliages fer-cobalt.* Note (*) de MM. **Maurice Wanin** et **André Kohn**, présentée par M. Georges Chaudron.

On détermine les coefficients de diffusion à 1200°C du fer et du nickel dans des alliages fer-nickel couvrant l'ensemble du domaine des concentrations, et du fer et du cobalt dans des alliages fer-cobalt à 30-50 % Co. Cette étude a été entreprise au moyen de traceurs radioactifs par la méthode de l'activité résiduelle. Les valeurs correspondant aux métaux purs sont en bon accord avec les résultats de travaux antérieurs.

Méthode expérimentale. — 1. *Préparation des échantillons.* — On a utilisé des échantillons de 15 mm de diamètre provenant d'alliages obtenus par fusion sous vide de métaux de bonne pureté. Sur l'une des faces de ces échantillons, on a effectué par électrolyse un dépôt radioactif d'environ 0,2 μ d'épaisseur du métal étudié dans les conditions suivantes : 1° fer : solution de chlorure ferreux (50 mg/l de fer) saturée d'oxalate d'ammonium sous une densité de courant de 500 mA/cm²; 2° nickel : solution de sulfate de nickel (25 g/l de nickel), d'acide borique et d'oxalate d'ammonium sous une densité de courant de 15 mA/cm²; 3° cobalt : solution de sulfate de cobalt (50 mg/l de cobalt) saturée en oxalate d'ammonium sous une densité de courant de 500 mA/cm². Les activités spécifiques des solutions étaient de 6 mCi/l pour le ^{59}Fe et le ^{60}Co, et 60 mCi/l pour le ^{63}Ni.

Les traitements de diffusion ont été faits à 1200°C sous atmosphère d'argon dans un four à enroulement de molybdène équipé d'une régulation de température électronique. Après recuit, des couches successives d'environ 20 μ d'épaisseur ont été enlevées avec une rectifieuse. On contrôlait d'après l'uniformité du noircissement d'images autoradiographiques que la surface obtenue était bien perpendiculaire à la direction de diffusion. Les épaisseurs des couches enlevées étaient déterminées par des pesées.

Les rayonnements γ du fer 59 (1,10 et 1,27 MeV) et du cobalt 60 (1,17 et 1,33 MeV) ont été mesurés à l'aide d'une sonde à scintillations. Le rayonnement β du ^{63}Ni (63 keV) a été mesuré dans un ensemble à bas bruit de fond équipé d'un compteur proportionnel à circulation de gaz muni d'une fenêtre mince (100 μg/cm²) mis à notre disposition par le C. E. A.

2. *Détermination des courbes de pénétration des traceurs radioactifs.* — Les pénétrations des traceurs radioactifs ont été évaluées par la méthode de l'activité résiduelle. Cette méthode, qui consiste à mesurer, après

chaque enlèvement d'une couche de métal, l'activité du reste de l'échantillon est d'une application aisée lorsque l'énergie du rayonnement est ou très élevée ou très faible. C'est précisément le cas des traceurs employés.

Pénétration du ^{63}Ni : La demi-épaisseur d'absorption du rayonnement β du ^{63}Ni est très petite devant la distance de pénétration du traceur. L'activité mesurée provient donc uniquement d'une couche superficielle de très faible épaisseur. Le taux de comptage I_n mesuré, alors qu'une couche

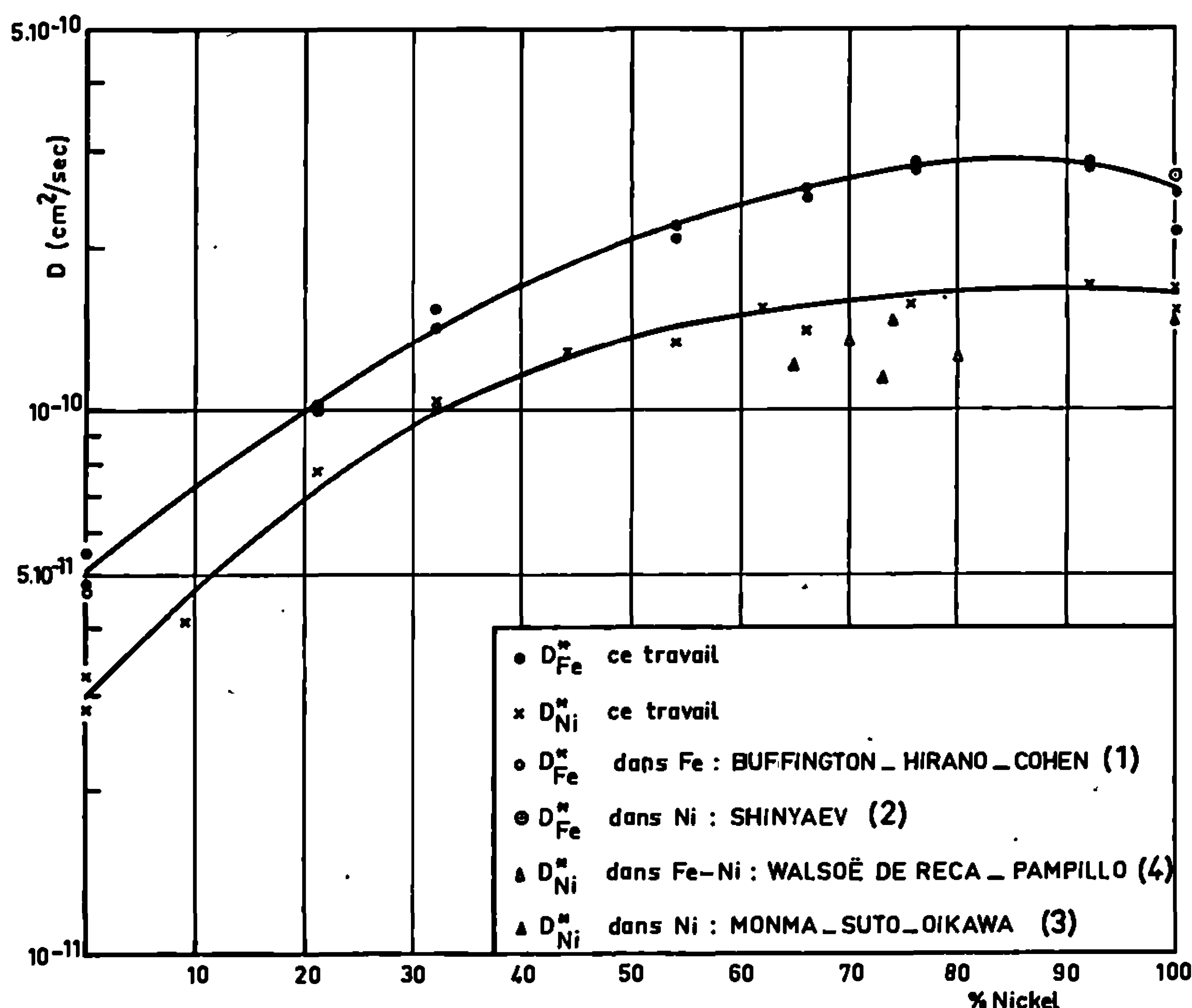


Fig. 1. — Diffusion des traceurs ^{59}Fe et ^{63}Ni dans des alliages fer-nickel.

d'épaisseur x_n a été enlevée de l'échantillon initial, peut être considéré comme proportionnel à la concentration $C(x_n)$ du traceur à la surface de l'échantillon abrasé (C_0 étant la concentration à la surface après diffusion) :

$$I_n = kC(x_n) = kC_0 \exp\left(-\frac{x_n^2}{4Dt}\right). \quad (1)$$

La courbe obtenue en portant le logarithme des taux de comptage en fonctions des carrés des distances correspondantes est une droite dont la pente est égale à $1/4\,Dt$, t étant le temps de maintien à la température de diffusion.

Pénétration du ^{59}Fe *et du* ^{60}Co : La demi-épaisseur d'absorption des rayonnements γ énergiques du ^{60}Co et du ^{59}Fe est très grande devant la distance de pénétration du traceur. Dans ces conditions, on peut admettre

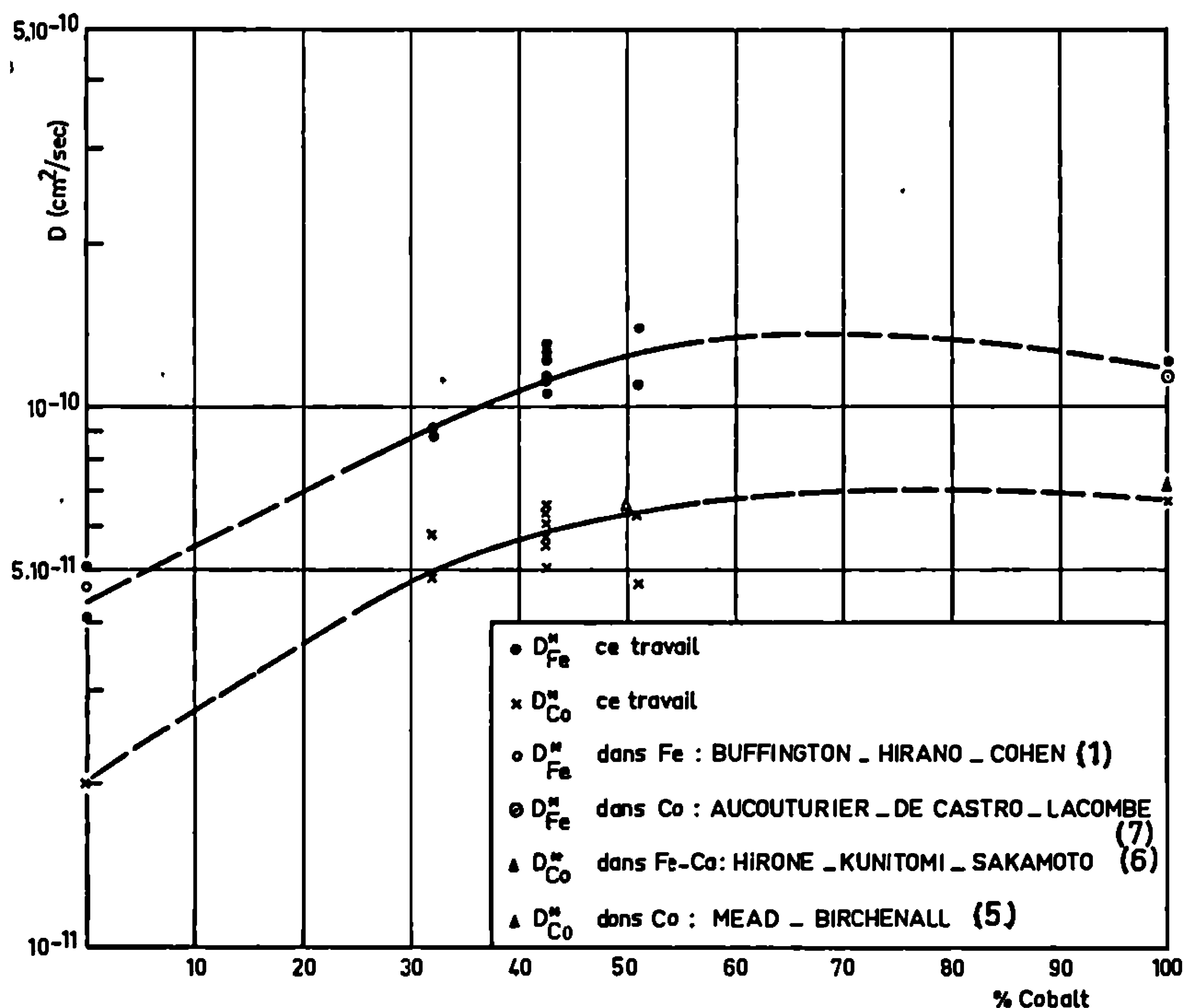


Fig. 2. — Diffusion des traceurs ^{59}Fe et ^{60}Co dans des alliages fer-cobalt.

que l'activité mesurée provient sans absorption appréciable de tout le volume où le traceur a pénétré. Le taux de comptage I_n, mesuré après qu'une couche d'épaisseur x_n a été enlevée, est donné par l'expression suivante :

$$I_n = k C_0 \int_{x_n}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx. \tag{2}$$

Le taux de comptage I_0 initial est

$$I_0 = k C_0 \int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = k C_0 \sqrt{\pi D t}. \tag{3}$$

Combinant (2) et (3), il vient

$$\frac{I_n}{2 I_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{2Dt}} \int_{x_n}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx. \tag{4}$$

Cette expression est de la forme de l'intégrale d'une loi de Gauss dont l'écart-type est égal à $\sqrt{2Dt}$. Ce terme peut être déterminé commodément en portant les valeurs de $I_n/2 I_0$ en fonction de x_n sur un papier ayant une échelle gausso-arithmétique; la pente de la droite obtenue est en effet égale à $1/\sqrt{2Dt}$.

Résultats. — La figure 1 représente les variations des coefficients d'autodiffusion du fer et du nickel dans des alliages fer-nickel couvrant toute la gamme des compositions entre les deux métaux purs. Les valeurs correspondant à la diffusion dans les métaux purs sont en bon accord avec celles qui ont été antérieurement déterminées au moyen de traceurs [(1), (2), (3)] ou par extrapolation des mesures de coefficient de diffusion chimique (8).

La figure 2 donne les résultats relatifs aux alliages fer-cobalt, où nos mesures ont été limitées au domaine 30-50 % de cobalt, et aux métaux purs. Dans ce dernier cas, nos valeurs sont également en bon accord avec les résultats publiés antérieurement [(5), (6)]. Les courbes donnant les valeurs des coefficients d'autodiffusion du fer et du cobalt en fonction de la teneur en cobalt, obtenues par extrapolation, présentent la même allure que dans le cas des alliages de nickel (les coefficients de diffusion varient peu dans les alliages à moins de 50 % de fer). D'autre part, la diffusion est plus rapide dans les alliages de nickel que dans ceux de cobalt.

Mais les résultats de la présente étude ne sont pas en accord avec les valeurs des coefficients de diffusion intrinsèque calculés au moyen des équations théoriques classiques à partir des mesures des coefficients de diffusion chimique et de l'effet Kirkendall (9). Les raisons de ce désaccord seront examinées dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) Buffington, Hirano et Cohen, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 434.
(2) Shinyaev, *Fiz. Metal. Metalloved*, 6, 1958, p. 450.
(3) Monma, Suto et Oikawa, *J. Jap. Inst. Metals*, 28, 1964, p. 188.
(4) Walsoe de Reca et Pampillo, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 1263.
(5) Mead et Birchenall, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 994.
(6) Hirone, Kunitomi et Sakamoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 1958, p. 840.
(7) Aucouturier, de Castro et Lacombe, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 125.
(8) J. Levasseur et J. Philibert, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 380.
(9) J. Levasseur et J. Philibert, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1562.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française,*
185, *rue Président-Roosevelt, 78-Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Essai de vérification des théories de l'effet Kirkendall pour la diffusion dans les systèmes fer-nickel et fer-cobalt.* Note (*) de MM. JEAN LEVASSEUR et JEAN PHILIBERT, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients de diffusion intrinsèques mesurés par effet Kirkendall sont comparés aux coefficients de traceurs radioactifs dans le système fer-nickel. Les déplacements observés sont beaucoup plus grands que ceux prévus par les théories de Darken et de Manning. Le même désaccord se retrouve dans le système fer-cobalt.

Nous avons exposé dans une Note précédente les mesures d'effet Kirkendall faites dans le système fer-nickel à 1200°C ([1]). Les coefficients de diffusion de traceurs radioactifs D^*_{Ni} et D^*_{Fe} ont été mesurés dans des alliages homogènes fer-nickel recouvrant l'ensemble de l'intervalle de concentration 0-100 % à la même température ([2]). L'objet de cette Note est de confronter ces résultats à la lumière des théories de l'effet Kirkendall.

Les propriétés thermodynamiques de la solution, nécessaires pour la comparaison des résultats, sont malheureusement inconnues à 1200°C. Pour tourner cette difficulté nous avons admis que le facteur thermodynamique $\Phi = 1 + (\partial \operatorname{Log} \gamma / \partial \operatorname{Log} N)$ pouvait être évalué à partir de l'équation

$$\tilde{D} = \Phi (N_{Fe} D^*_{Ni} + N_{Ni} D^*_{Fe}), \qquad (1)$$

$\tilde{D}$ est le coefficient de diffusion chimique classique, les N sont des fractions atomiques et γ les coefficients d'activité. Les valeurs ainsi calculées sont en accord raisonnable avec les déterminations classiques à d'autres températures ([4]). D'après la théorie de Manning ([3]), cette équation n'est qu'approchée, mais ici le terme additif entraîne une correction toujours inférieure à 2 %, donc négligeable devant les erreurs expérimentales.

En admettant ce facteur thermodynamique, nous pouvons alors effectuer la comparaison entre :

— d'une part, les résultats expérimentaux D_{Fe} et D_{Ni} (coefficients intrinsèques) déduits de mesures d'effet Kirkendall;

— d'autre part :

— soit les valeurs de ces coefficients déduites par les équations de Dehlinger et Darken des valeurs mesurées de D^*_{Fe} et D^*_{Ni} :

$$D_A = \Phi D^*_A; \qquad (2)$$

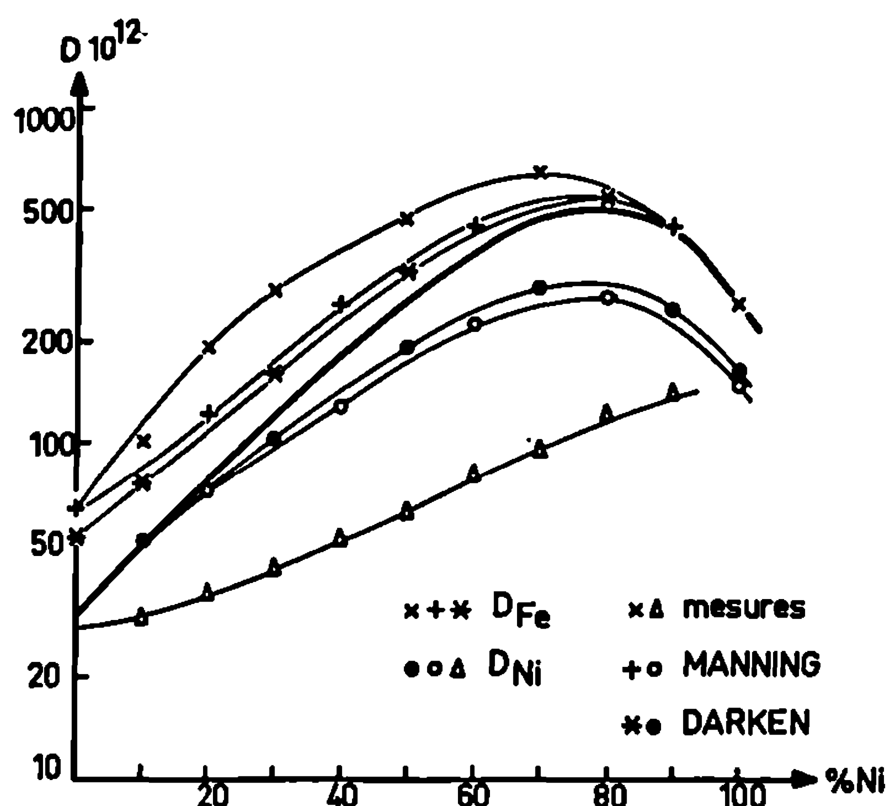


Fig. 1. — Coefficients de diffusion (en centimètres carrés par seconde) calculés avec les équations (2) (Darken) et (3)-(4) (Manning) en fonction de la concentration dans le système fer-nickel.

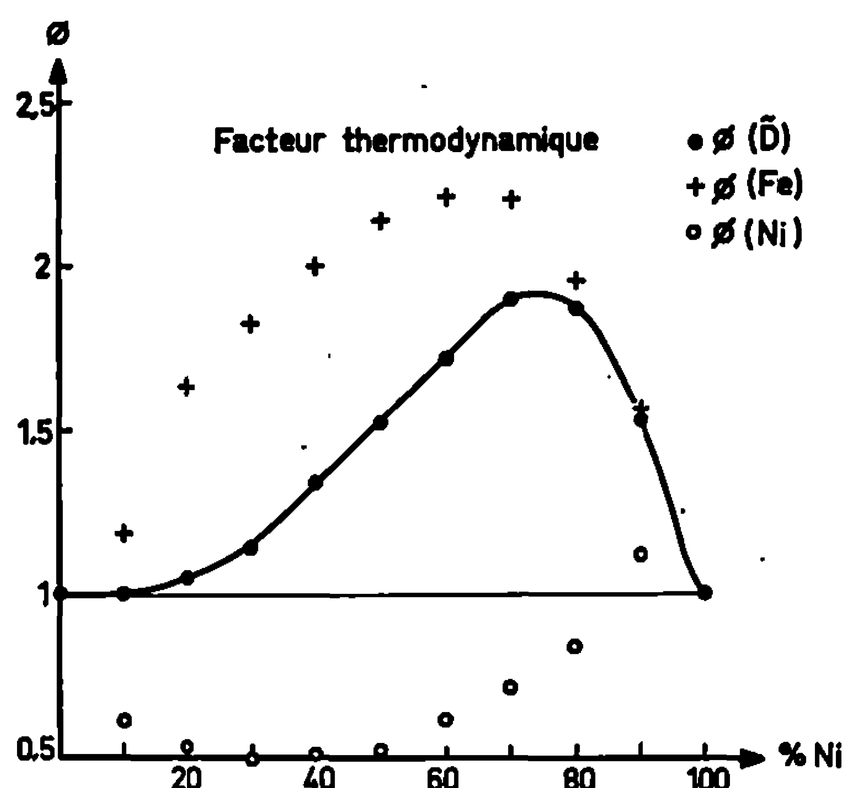


Fig. 2. — Facteur thermodynamique $\Phi = 1 + (\partial \operatorname{Log}\gamma / \partial \operatorname{Log} N)$ calculé à partir de l'équation (1) $[\Phi(\tilde{D})]$ et des équations (3) $[\Phi(Fe)$ et $\Phi(Ni)]$ en fonction de la concentration dans le système fer-nickel.

— soit les valeurs déduites par les équations de Manning pour tenir compte de la correction du « vent de lacunes »,

(3)
$$\begin{cases} D_A = D_A^* \,\Phi\,(1 + V_A), \\ D_B = D_B^* \,\Phi\,(1 - V_B), \end{cases}$$

avec

(4)
$$V_i = \frac{2 N_i (D_A^* - D_B^*)}{M_0 (N_A D_A^* + N_B D_B^*)},$$

où $M_0 = 7{,}15$ puisque la diffusion a lieu dans la structure cubique à faces centrées.

Il apparaît clairement (*fig.* 1) qu'aucune de ces théories n'est compatible avec l'expérience : la vitesse mesurée est beaucoup plus forte que celle prévue par les équations. Une autre façon de mettre en évidence le désaccord entre la théorie et l'expérience est d'utiliser les équations (1), et (3)-(4) pour calculer Φ, à partir soit des coefficients $\tilde{D}$ comme nous l'avons fait plus haut [équation (1)], soit des mesures de D^*_{Fe} et D^*_{Ni} [équations (3) et (4)]. Les résultats représentés sur la figure 2 sont visiblement incompatibles : en particulier, deux séries de valeurs de Φ donnent un écart négatif à l'idéalité alors que la troisième donne un écart positif.

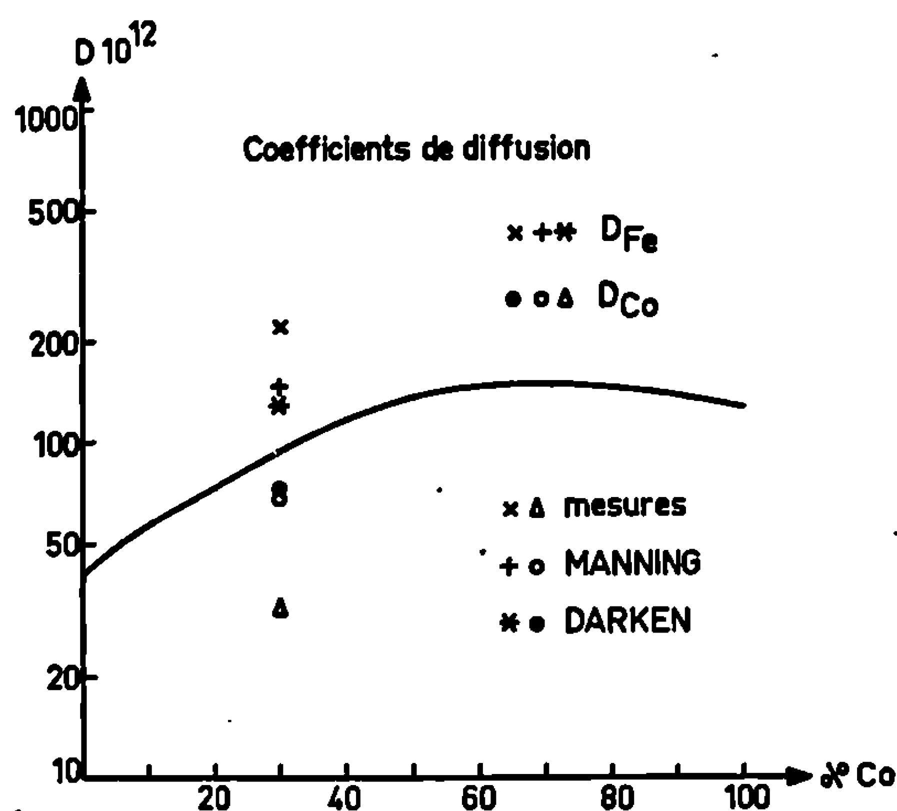


Fig. 3. — Coefficients de diffusion (en centimètres carrés par seconde) calculés avec les équations (2) (Darken) et (3)-(4) (Manning) en fonction de la concentration dans le système fer-cobalt.

Afin de vérifier la généralité de ce désaccord, nous avons choisi le système fer-cobalt et fait les mêmes expériences avec les mêmes techniques : effet Kirkendall dans le plan de soudure uniquement et diffusion de traceurs radioactifs ^{59}Fe et ^{60}Co dans des alliages homogènes ([2]). Les résultats sont portés sur la figure 3. La méthode de comparaison est la même que ci-dessus. Là encore, les vitesses sont beaucoup plus fortes que celles prévues par les équations (3) et (4). On obtient pour les trois valeurs correspondantes de Φ respectivement 1,49, 2,03 et 0,75 à partir des équations (1), (3) et (4). Comme dans le système fer-nickel deux valeurs donnent un écart négatif à l'idéalité alors que la troisième donne un écart positif. On sait par ailleurs que le système fer-cobalt est voisin de l'idéalité ([4]).

Notons que des résultats similaires ont déjà été signalés : Meyer ([5]) a observé des déplacements beaucoup plus grands que ceux prévus par la théorie de Manning, mais il attribue ce désaccord à l'imprécision des mesures. De nombreux auteurs ont mesuré des déplacements si grands

que le plus petit des coefficients intrinsèques, calculé d'après les équations de Darken, devait devenir négatif (6). Ce désaccord entre les théories et nos résultats expérimentaux sera discuté dans un Mémoire plus détaillé.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) J. LEVASSEUR et J. PHILIBERT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 380.
(2) M. WANIN et A. KOHN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1558.
(3) J. R. MANNING, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 817.
(4) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamics Properties of Metals and Alloys*, New York, 1963.
(5) R. O. MEYER, *Thèse*, Université Nord Caroline, 1966.
(6) *Diffusion in B. C. C. Metals*, A. S. M., 1965, p. 51.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française,*
185, *rue Président-Roosevelt,* 78-*Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de la structure des gélatines. Étude de la polydispersité des gélatines au moyen des tamis moléculaires* Note (*) de M. **Jean-Louis Chevé**, présentée par M. Georges Champetier.

La filtration sur gel de dextrane montre que la structure de la gélatine est moins resserrée que celle des protéines globulaires.
Les gels d'agarose à porosité élevée se sont montrés adaptés à la détermination de courbes différentielles de distribution des masses moléculaires des gélatines à hautes constantes physiques.
On note une corrélation entre les courbes de distribution et les viscosités des échantillons.

Conditions opératoires. — Des colonnes de gel de longueur 95 cm et de diamètre 2,54 cm sont maintenues à 32°C ± 0°,5, température supérieure au point de fusion des solutions diluées de gélatine. Elles sont équilibrées et éluées par l'éluant choisi. Pour la plupart des gélatines, on a retenu le chlorure de sodium 0,2 M. La gélatine à tester est gonflée 1 h dans l'éluat, fondue et maintenue 1 h à 60°C pour effacer l'histoire thermique de l'échantillon, puis ramenée à 32°C; 4 ml de cette solution à 1 %, soit 40 mg de gélatine sont déposés au sommet de la colonne et élués à débit rigoureusement constant (35 ml/h). L'éluat sortant de la colonne passe dans la cellule à flot continu d'un spectrophotomètre enregistreur réglé à 230 nm qui trace la courbe de densité optique en fonction du volume d'éluat.

Essais des tamis moléculaires « Séphadex » G 100, G 150, G 200. — Ces gels de dextrane conviennent pour la plupart des protéines globulaires jusqu'à des masses moléculaires en nombre de 800 000 g [1]. On a vérifié expérimentalement les lois de l'élution de ces protéines.

Sur ces colonnes ont été ensuite testées les gélatines : Bien que leurs masses moléculaires soient inférieures à la limite supérieure du « Séphadex » le plus poreux, les courbes obtenues montrent que la majeure partie des échantillons de gélatine est exclue du gel avec un volume d'élution (V_e) égal ou voisin du volume vide (V_0) de la colonne (*fig.* 1 *a*).

Le pouvoir séparateur de la colonne en présence de gélatine est vérifié en chromatographiant un mélange : gélatine + γ-globuline, $M_n = 160\,000$ g + sérum albumine, $M_n = 70\,000$ g (*fig.* 1 *b*).

Par contre, des gélatines très dégradées de faibles masses moléculaires (peptones) peuvent pénétrer le gel (*fig.* 1 *c*) : courbe donnée par un mélange homogène de gélatine standard et de peptone.

Cette série d'essais montre donc par ce procédé mécanique que les molécules de gélatine présentent, dans ces conditions, des volumes sensi-

blement plus importants que ceux des protéines globulaires usuelles; ceci implique une structure moléculaire beaucoup moins resserrée. Ce résultat est confirmé par des mesures optiques qui montrent des écarts de grandeur des rayons de giration des molécules de gélatine et de protéines fonctionnelles déterminés par diffusion de lumière [(2), (3)] et par diffraction des rayons X (4).

De ces observations il résulte que le tamisage moléculaire des gélatines non dégradées nécessite des gels de porosité supérieure à ceux qui sont

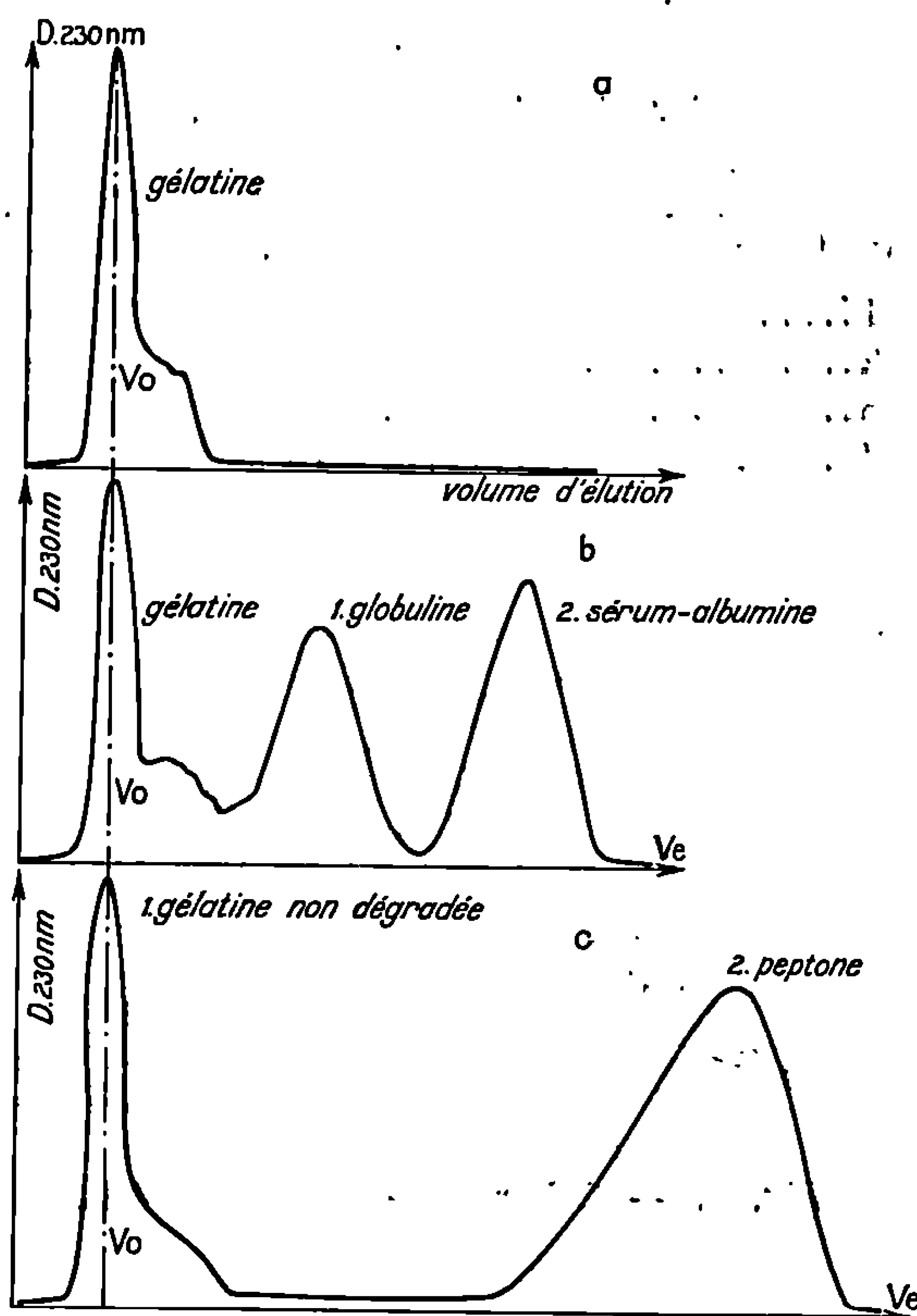


Fig. 1. — Colonne de « Séphadex » G 200.

employés pour les protéines globulaires. Il suit que l'étalonnage des colonnes de gels pour l'étude des gélatines demande certaines précautions; on pourra le faire en masses moléculaires à condition d'avoir comme étalon des gélatines fractionnées de masses moléculaires connues et issues de préférence des mêmes matières premières et des mêmes procédés de fabrication. On peut aussi l'envisager en volume moléculaire en utilisant des composés de volume bien définis comme des protéines fonctionnelles.

Des essais dans ce sens sont en cours et feront l'objet de publications ultérieures.

Tamisage moléculaire sur gel d'agarose. — La porosité du « Sépharose » 4 B semble adaptée à la majorité des gélatines. La figure 2 représente les courbes de distributions de quatre extractions successives de gélatine de peau de porc traitées en milieu acide dont les caractéristiques physiques standards ([5]) sont indiquées.

Toute la gélatine a pénétré le gel, on note en fonction de l'extraction un déplacement à droite des courbes correspondant à une décroissance de la taille moléculaire moyenne à laquelle correspond la décroissance de la viscosité. Cette corrélation a été observée pour toutes les gélatines étudiées, d'autres exemples seront publiés ultérieurement. On peut déterminer pour chaque courbe une abscisse volumétrique moyenne $\overline{V}_e$ correspondant à la taille moléculaire moyenne de l'échantillon, si D est la densité optique et V_e le volume d'élution, on a

Gélatines procédé acide.
Caractéristiques standards.

N° extraction.	Viscosité (mP).	Force en gelée (Bloom-gramme).
1	57	269
2	41	215
3	23	122
4	16	64

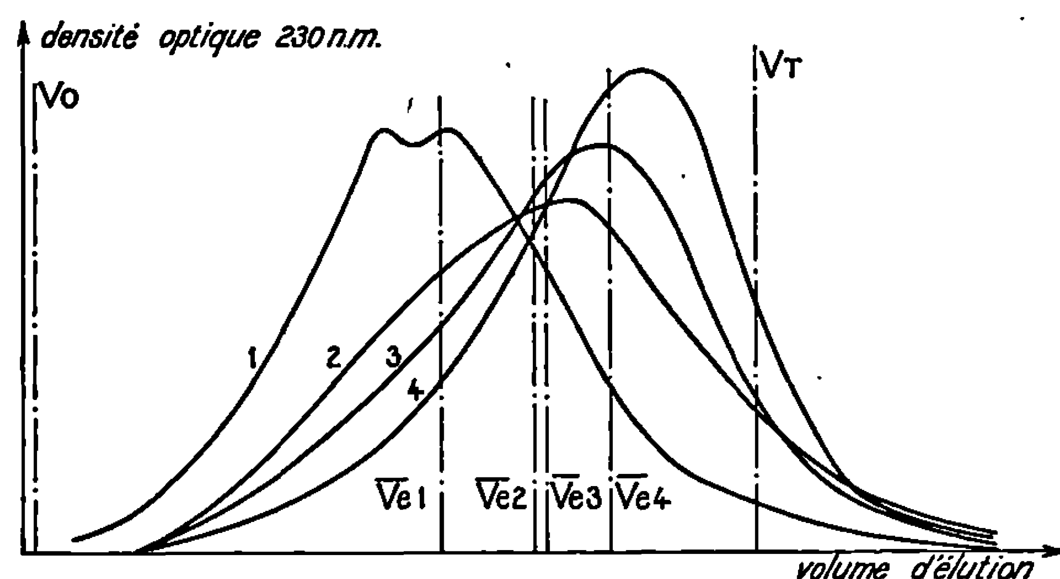


Fig. 2. — Colonne de Sépharose 4 B.

$$\overline{V}_e = \frac{\int_{V_0}^{V_t} D V_e \, dV_e}{\int_{V_0}^{V_t} D \, dV_e}.$$

Il sera intéressant de vérifier si une relation peut être établie entre $\overline{V}_e$ et la viscosité intrinsèque de la gélatine.

Notons enfin que des expériences ont été conduites en milieu urée 2 M. Dans ce milieu, la gélatine est complètement exclue du gel, son volume d'élution moyen ($\overline{V}_e$) est très proche du volume vide (V_0). Nous avons donc ici une augmentation importante du volume moléculaire à laquelle correspond d'ailleurs un accroissement de la viscosité standard. Ceci semble indiquer que dans la solution de NaCl 0,2 M à 32°C, les molécules de gélatine présentent encore des séquences structurées intramoléculaires. Ces séquences sont détruites par l'urée, ce qui entraîne un agrandissement de la molécule.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) P. ANDREWS, *Biochem. J.*, 96, 1965, p. 595.
(2) E. V. GOUINLOCK, P. J. FLORY et H. A. SCHERAGA, *J. Polymer Sci.*, 16, 1955, p. 383.
(3) H. BOEDTKER et P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4267.
(4) J. W. ANDEREGG, W. W. BEEMAN, S. SHULMAN et P. KAESBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2927.
(5) BRITISH STANDARDS INSTITUTION, Bulletin n° 757, Londres, 1937.

(*Société Rousselot-Kuhlmann,*
50, *rue Boileau,* 75-*Paris,* 16e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Évolution structurale d'un polyoxyéthylène pendant le recuit.* Note (*) de MM. **Pierre Spegt** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

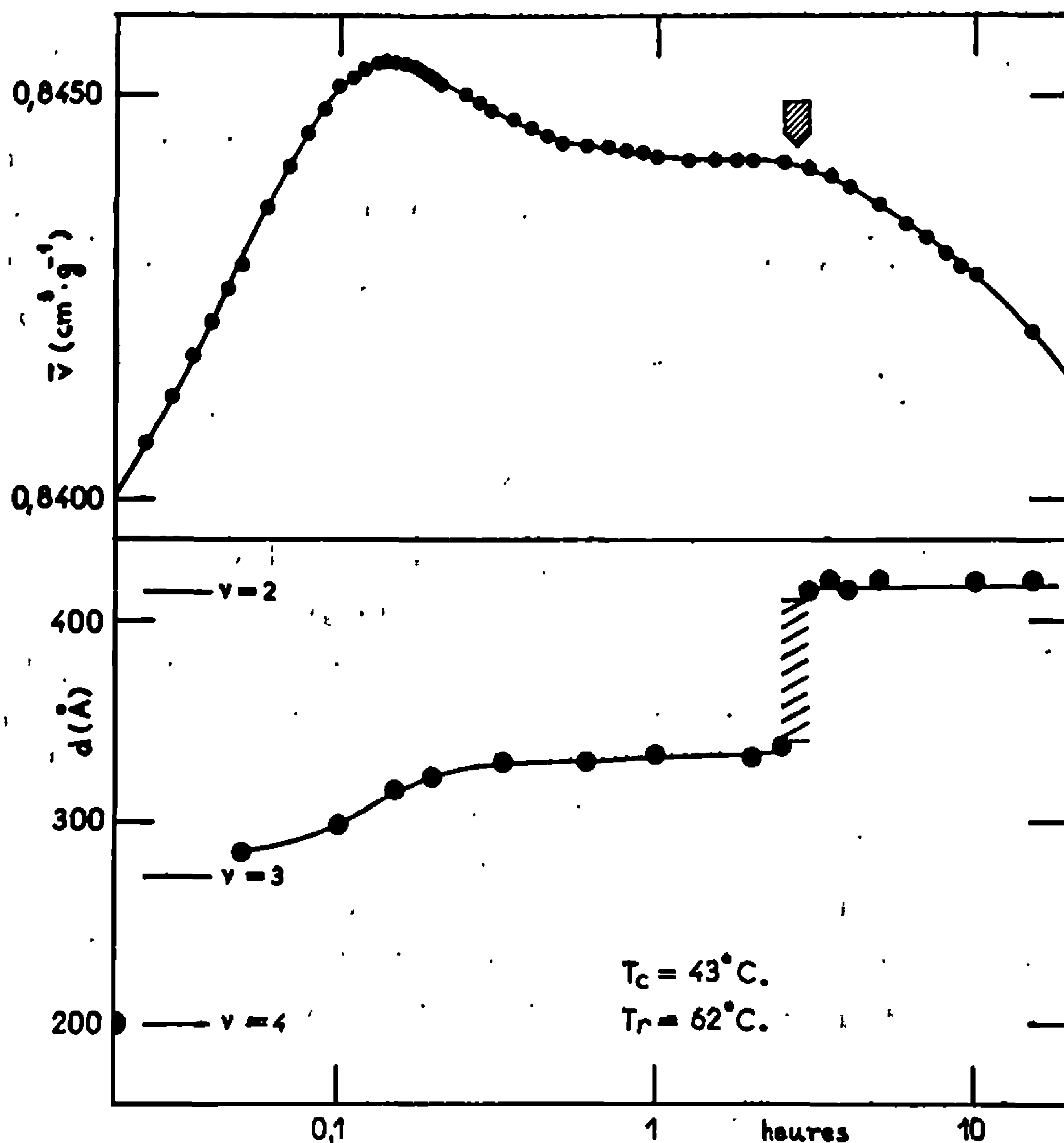
Nous avons signalé récemment que le recuit isotherme d'un polymère cristallin peut être beaucoup plus complexe qu'on ne le pense généralement. En contradiction avec le schéma de recuit simple qu'on invoque d'ordinaire ([1]), à savoir une fusion suivie d'une recristallisation rapide, nous avions en effet constaté, lors d'une étude dilatométrique du phénomène ([2]), que fréquemment la variation du volume de l'échantillon au cours du temps n'admet pas un maximum unique, mais comporte aussi un épaulement, voire un maximum secondaire. A la suite de quelques expériences de diffraction des rayons X aux petits angles, nous avions été amenés, d'autre part ([3]), à faire l'hypothèse que le changement de structure de l'édifice mettait en jeu une structure intermédiaire bien définie, différente de celle à laquelle accède le système au terme de son évolution.

Afin de comprendre le mécanisme intime du recuit, il importait naturellement de suivre, non seulement l'évolution du volume spécifique pendant toute la durée du phénomène ([2]), mais également celle de l'organisation cristalline du système et notamment la variation de l'épaisseur des lamelles qui le composent. Une telle entreprise cependant présentait de prime abord une grave difficulté, liée au temps trop long, nécessaire à l'enregistrement des diagrammes de diffraction. Nous avons évité cet écueil en figeant la structure de l'échantillon à différents stades de son évolution, par trempe dans l'azote liquide. La brutalité d'un tel refroidissement a pour effet, non seulement d'interrompre franchement le processus de recuit, mais de « geler » également la configuration des chaînes macromoléculaires qui se trouvent prisonnières, sinon d'un état vitreux, du moins d'un milieu devenu extrêmement visqueux.

Dans la réalisation pratique de cette expérience, nous avons respecté le protocole suivant. Contenus dans des cellules étanches, une quinzaine d'échantillons de polymère, d'abord fondus, puis cristallisés à la température T_c, sont portés à la température de recuit T_r ($T_r > T_c$); à intervalles de temps réguliers, ces échantillons sont, l'un après l'autre, plongés pendant 15 mn dans de l'azote liquide; ramenés à la température ordinaire, ils sont enfin examinés par diffraction des rayons X.

Dans la présente Note, nous ne décrivons qu'un seul exemple de recuit, qui concerne le même échantillon de polyoxyéthylène H 10 000 que nous avons étudié précédemment ([3]). La température de cristallisation que nous avons choisie est $T_c = 43^\circ C$, et celle de recuit : $T_r = 62^\circ C$. Notons qu'une cristallisation directe à partir de l'état fondu, effectuée à ces deux

températures, conduit à des édifices lamellaires dans lesquels les chaînes macromoléculaires accusent respectivement un indice de repliement : $\nu = 4$ et $\nu = 2$. Nous avons porté l'ensemble de nos observations sur un graphique (*fig.*), dans lequel apparaît l'évolution du volume spécifique, ainsi que la variation de l'épaisseur des feuillets pendant le recuit; nous y



Évolution du volume spécifique $\bar{v}$
et de l'épaisseur des lamelles *d* d'un polyoxyéthylène H 10 000 pendant le recuit.

avons fait figurer également les épaisseurs de lamelle, qui correspondent successivement aux indices de repliement $\nu = 4$, 3 et 2, telles qu'elles ont été mesurées par ailleurs sur des échantillons cristallisés directement à partir de l'état fondu.

Le fait le plus intéressant, qui ressort de nos expériences, est assurément l'apparition, en cours de recuit, d'une structure bien définie, correspondant à l'indice de repliement $\nu = 3$, intermédiaire entre la structure initiale et la structure finale. La transformation que subit l'échantillon au cours du temps semble, d'autre part, procéder par bonds successifs ayant lieu à des instants bien déterminés. On peut noter enfin que l'évo-

lution de la structure n'est pas sans corrélation avec celle du volume spécifique (*figure*).

L'analyse de ces observations ne pourra se faire de manière détaillée avant la fin de l'étude systématique que nous sommes en train de mener sur le recuit du polyoxyéthylène H 10 000. Cependant, nous pouvons dès à présent tirer quelques conclusions qui, pour découler d'une interprétation partielle de données expérimentales fragmentaires, n'en permettent pas moins d'envisager d'ores et déjà le problème des polymères cristallins sous un angle nouveau.

En premier lieu, il apparaît clairement que le recuit des polymères cristallins fait intervenir des états d'équilibre métastable; les lamelles d'épaisseur intermédiaire, que nous avons observées, ne se maintiennent en effet que pendant une période de temps limitée. D'autre part, pour expliquer le changement de structure entraîné par le recuit, il ne semble pas indispensable d'invoquer la formation transitoire d'une phase macroscopique de polymère liquide; un simple mécanisme de dépliement des chaînes procédant à l'échelle même des molécules suffirait en réalité, non seulement pour rendre compte de l'accroissement de l'épaisseur des lamelles, mais surtout, et cela est important, pour justifier d'une manière particulièrement élémentaire, l'apparition et le maintien temporaire de la phase cristalline intermédiaire. Il est évident enfin que cette phase intermédiaire diffère de celle qui lui correspond et qui est obtenue par cristallisation directe à partir de l'état fondu : l'épaisseur plus grande de ses feuillets et son volume spécifique plus élevé révèlent la présence entre les lamelles d'une quantité plus importante de polymère amorphe; mais une telle différence ne saurait nous surprendre si nous considérons la température également plus élevée où se manifeste cette phase.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) P. H. Geil, *Polymer Single Crystals*, Interscience Publishers, New York, 1963.
(2) P. Spegt et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 722.
(3) P. Spegt et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 58.

(*Centre National de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault*, 67-*Strasbourg, Bas-Rhin*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude magnétique et électrique des thiochromites alcalins.* Note (*) de MM. **Marcel Sergent** et **Yves Colin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la susceptibilité magnétique des thiochromites alcalins $MCrS_2$ (M = Li, Na, K, Rb et Cs) montre que le chrome est trivalent dans ces composés. Aux basses températures, $NaCrS_2$, $KCrS_2$, $RbCrS_2$ et $CsCrS_2$ se comportent comme des antiferromagnétiques ; seul $LiCrS_2$ reste paramagnétique dans tout le domaine de température étudiée. Cette étude a été complétée par des mesures de conductibilité et d'effet thermoélectrique.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit une nouvelle méthode de préparation des thiochromites alcalins $MCrS_2$(M) = Li, Na, K, Rb et Cs). Le degré d'oxydation du chrome dans ces composés est difficile à déterminer par voie chimique ; nous l'avons obtenu par l'étude des susceptibilités magnétiques. Les mesures entre 86 et 300°K sont faites sous une pression d'hélium de 500 mm de mercure dans un cryostat à azote liquide, à chauffage interne ; de 300 à 500 °K le cryostat est remplacé par un four.

Des études de conductivité électrique et d'effet thermoélectrique sont faites entre 86 et 400°K sous atmosphère d'azote pur et sec sur des échantillons parallélépipédiques obtenus par compression et frittage sous hydrogène vers 700°C. Pour $LiCrS_2$ le frittage est excellent; il est, pour les autres thiochromites d'autant moins bon que l'alcalin est plus lourd. Les mesures de conductivité se sont cependant avérées reproductibles en ce qui concerne la pente des portions de droite $\log \rho = f(1/T)$, mais la valeur des résistivités ainsi mesurées n'est évidemment qu'une valeur apparente.

1. Étude du thiochromite de lithium $LiCrS_2$. — Ce composé est paramagnétique et suit la loi de Curie-Weiss $\chi_\mu = C/(T + \Delta)$, χ_μ est la susceptibilité magnétique rapportée à un ion-gramme de chrome après correction diamagnétique. Nous avons représenté (*fig.* 1) les variations de $1/\chi$ en fonction de la température absolue. Les constantes sont $C = 1{,}85 \pm 0{,}04$ et $\Delta = 207 \pm 15$°K; le moment effectif est $\mu_{eff} = 3{,}86 \pm 0{,}02\ \mu_B$. Cette valeur du moment magnétique effectif est très voisine de la valeur théorique 3,87 μ_B correspondant au moment de spin seul pour trois électrons célibataires; ceci nous permet de conclure que dans ce composé, le chrome est au degré d'oxydation III, la configuration étant $3\,d^3$. Les mesures du pouvoir thermoélectrique α montrent que les porteurs majoritaires sont des trous. La courbe $\log \rho = f(1/T)$ (*fig.* 2) indique que les niveaux accepteurs correspondants se situent à environ 0,22 eV de la bande de valence.

2. Étude des thiochromites de sodium ou de potassium : $NaCrS_2$ et $KCrS_2$. — En 1943, Rudorff [2] avait déterminé les susceptibilités de

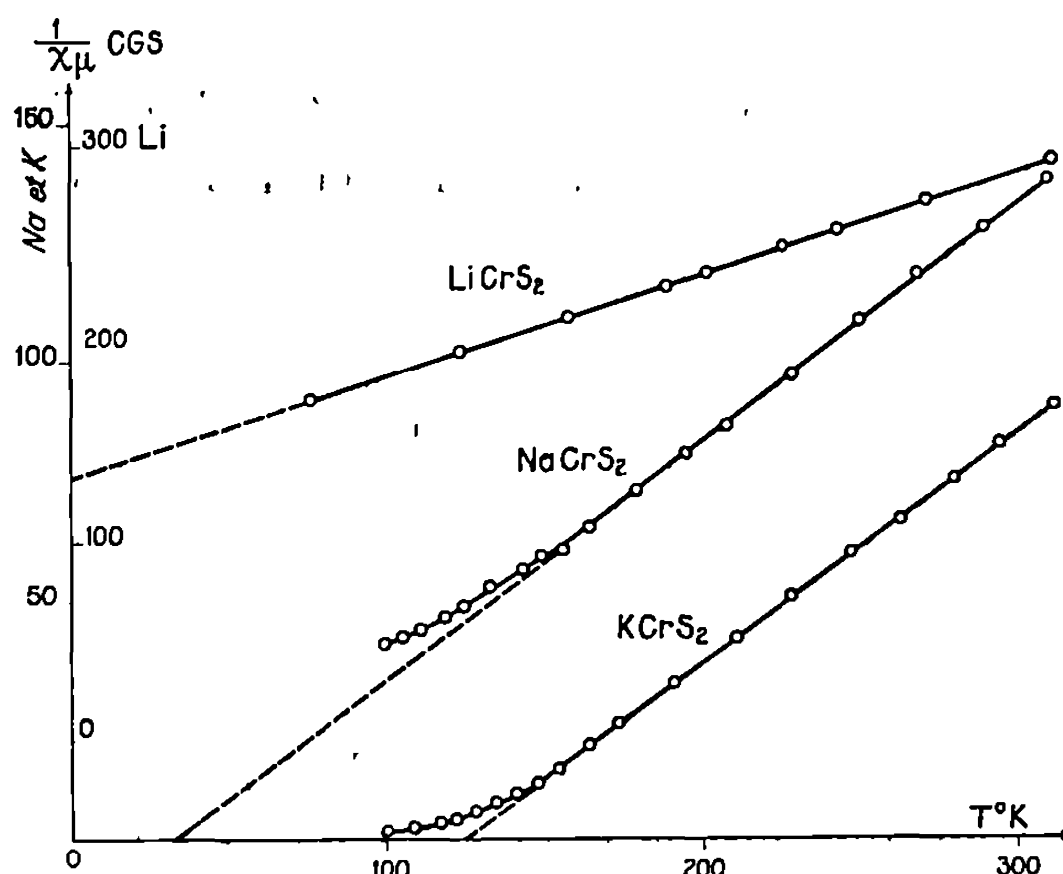


Fig. 1.

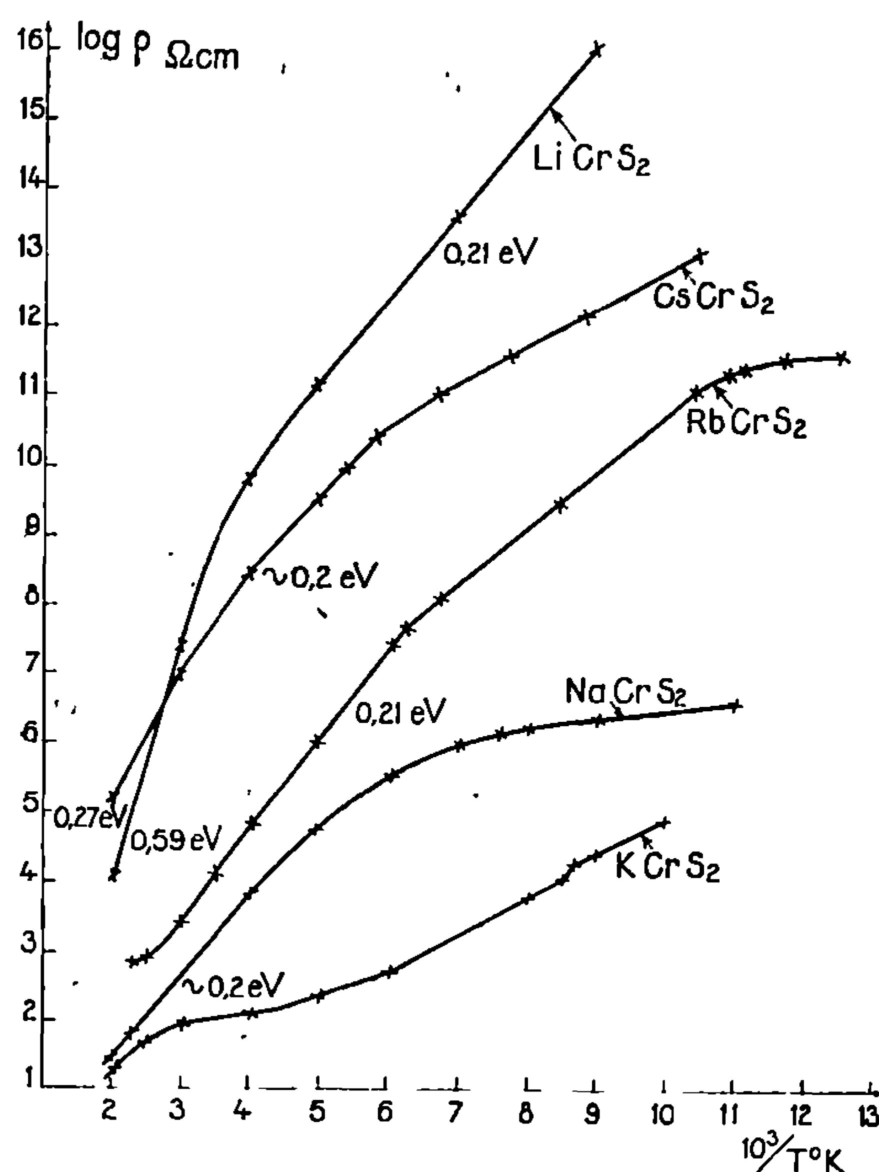


Fig. 2.

ces composés à trois températures fixes; par contre, nos mesures, en bon accord avec les précédentes, ont été effectuées point par point.

1° $NaCrS_2$ de 160 à 300°K suit la loi de Curie-Weiss, les constantes sont : $C = 1,90 \pm 0,04$ et $\Delta = - 30 \pm 2$°K; $\mu_{eff} = 3,90 \pm 0,02\ \mu_B$.

2° $KCrS_2$ de 140 à 300°K suit la loi de Curie-Weiss, les constantes sont : $C = 2,00 \pm 0,04$ et $\Delta = - 120 \pm 5$°K; $\mu_{eff} = 3,98 \pm 0,0\ \mu_B$.

Les valeurs de μ_{eff} sont encore très proches de la valeur théorique relative à la configuration $3d^3$.

Au-dessous de 160°K pour $NaCrS_2$ et de 140°K pour $KCrS_2$ (*fig.* 1), on observe un écart à la loi de Curie-Weiss. Les composés se comportent alors comme des antiferromagnétiques. En cours de rédaction, nous est parvenu une publication de Bongers et coll. ([3]) sur $NaCrS_2$, qui confirme ces résultats.

Ces variations, de comportement magnétique, coïncident avec les changements de pente des courbes de conductivité $\log\rho = f(1/T)$ (*fig.* 3). Le chrome, responsable des propriétés magnétiques, influe donc sur les propriétés conductrices de ces composés. Les courbes de conductivité

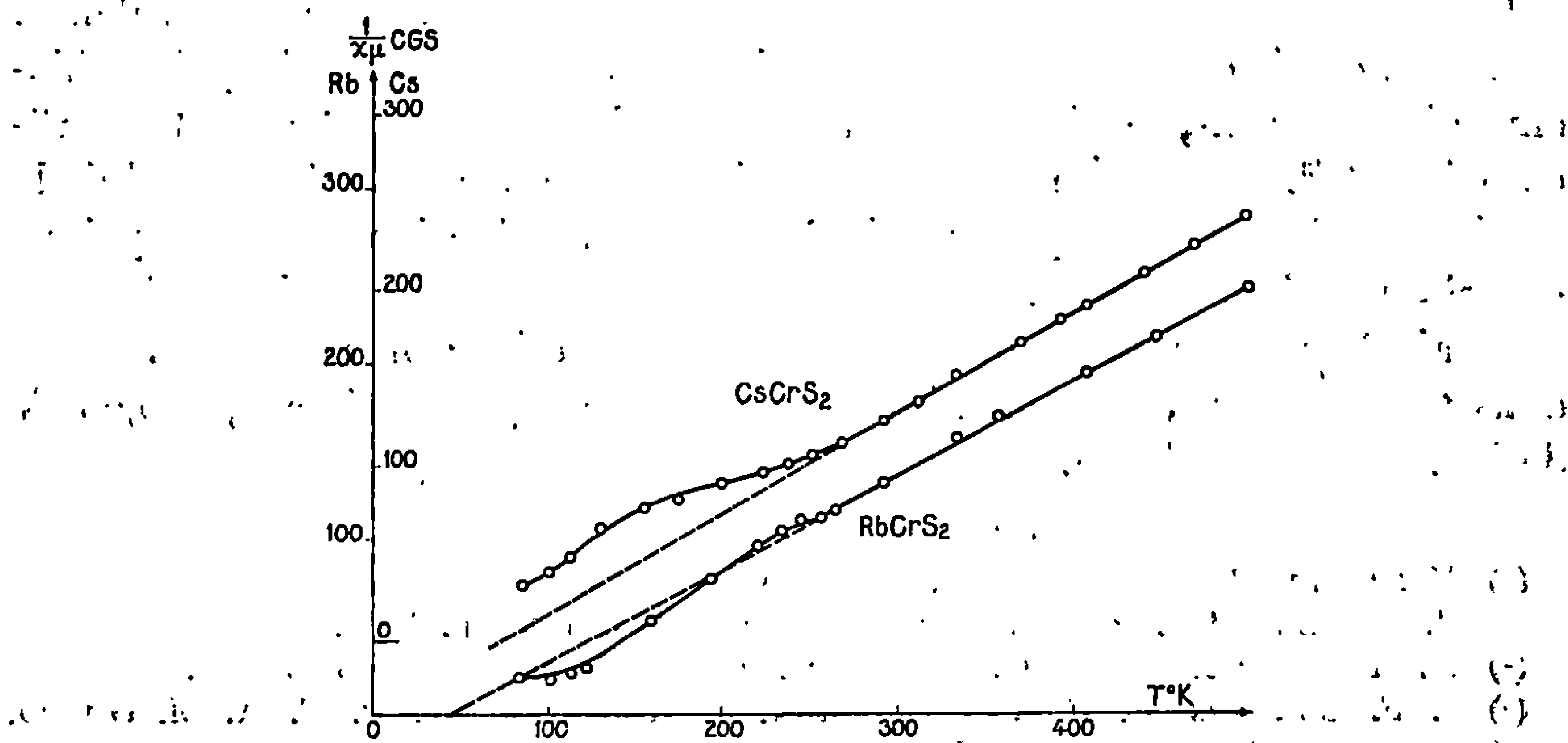


Fig. 3.

présentent, en effet, un changement de pente à 160°K pour $NaCrS_2$, à 140°K pour $KCrS_2$. La seconde montre, en plus, une anomalie assez brutale vers 114°K, température sans doute proche du point de Néel.

Les mesures de α effectuées au-dessus de 0°C sur ces deux composés montrent que les porteurs majoritaires sont alors des trous; le calcul de l'énergie d'activation montre que les niveaux accepteurs correspondants sont à environ 0,25 eV de la bande de valence.

3. Étude des thiochromites de rubidium ou de césium : $RbCrS_2$ et $CsCrS_2$. — Ces composés ne suivent la loi de Curie-Weiss qu'au-dessus de 250°K (*fig.* 3).

1° $RbCrS_2$ entre 250 et 500°K est caractérisé par les constantes : $C = 1,89 \pm 0,04$ et $\Delta = -50 \pm 4$°K; $\mu_{eff} = 3,88 \pm 0,02\ \mu_B$.

2° $CsCrS_2$ entre 280 et 500°K est caractérisé par les constantes : $C = 1,87 \pm 0,04$ et $\Delta = -70 \pm 4$°K; $\mu_{eff} = 3,87 \pm 0,02\ \mu_B$.

Ces valeurs de μ_{eff} sont encore bien relatives à la configuration $3d^3$.

Au-dessous de 250°K pour $RbCrS_2$ et 280°K pour $CsCrS_2$, ces composés ne suivent plus la loi de Curie-Weiss. La forme des courbes $1/\chi = f(T)$ est

un peu dépendante dans ce domaine de température, du traitement thermique préalable; ce fait a déjà été observé pour CrSe ([4]). Nos composés se comportent à plus basse température comme des antiferromagnétiques.

Les courbes de conductivité montrent des changements de pente aux températures où ces deux composés présentent des modifications de leurs propriétés magnétiques.

Le pouvoir thermoélectrique de $RbCrS_2$ est négatif aux basses températures, puis devient positif vers 0°C. Pour $CsCrS_2$, il semble y avoir, au-dessous de la température ambiante, une quasi-compensation des porteurs, tandis qu'au-dessus de celle-ci, les porteurs majoritaires sont des électrons.

Les niveaux accepteurs sont ici à environ 0,20 eV de la bande de valence.

En conclusion, les mesures magnétiques montrent que, dans les thiochromites alcalins, le chrome est au degré d'oxydation III avec la configuration $3d^3$. Le comportement électrique de ces composés est celui de semi-conducteurs classiques extrinsèques. La conduction par trou y joue un très grand rôle sinon le principal. Le défaut stœchiométrique d'alcalin pourrait être responsable de ce mode de conduction; on remarquera que, dans tous ces composés, les niveaux accepteurs sont situés à 0,20-0,25 eV de la bande de valence.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

([1]) M. Sergent et J. Prigent, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5135.
([2]) W. Rudorff et Stegemann, *Z. anorg. allgem. Chem.* 251, 1943, p. 376.
([3]) P. F. Bongers, C. F. Van Bruggen, J. Koopstra, W. P. F. A. M. Omloo, G. A. Wiegers et F. Jellinek, *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 1968, p. 977.
([4]) K. Masumoto et T. Kamigaichi, *J. Sci. Hiroschima*, 29, n° 2, 1965, p. 47.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Équipe associée au C. N. R. S.*
et *Laboratoire d'Électronique et de Spectroscopie hertzienne, avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la pression d'oxygène sur la température de solidification de certains oxydes des éléments de transition.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Coutures** et **Marc Foëx**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les oxydes des éléments de transition absorbent à l'état liquide une certaine quantité d'oxygène qui est en général restituée en totalité au cours de la solidification, si toutefois cette dernière n'est pas effectuée trop rapidement. On va examiner dans ce qui suit l'influence de ce phénomène sur l'allure des courbes de solidification observée lors de l'analyse thermique.

L'appareillage utilisé dérive de ceux précédemment mis au point au laboratoire ([1]) et qui comportaient un dispositif d'analyse thermique associé à un four solaire de 2 kW (miroir parabolique fixe d'axe horizontal et héliostat) permettant de traiter les produits à haute température en présence d'air. Afin de se placer dans une atmosphère différente et bien déterminée, on a utilisé une enceinte s'appuyant, d'une part sur un four centrifuge (1) contenant le produit examiné et, d'autre part, sur le pyromètre (2). La bague (3) entourant le four permet de supporter un tube de silice (4), transparent au rayonnement solaire, de 40 mm de diamètre. Ce tube de silice est prolongé par un soufflet métallique (5) assurant à l'ensemble une certaine souplesse nécessaire aux divers réglages du pyromètre. Les gaz admis dans l'enceinte entrent par l'orifice (6) et sortent par la tubulure (7). Un corps fixe (8) traversé par l'axe de rotation du four permet de disposer l'arrivée et le départ (9) de l'eau de réfrigération. La rotation du four est assurée par un moteur (10) à courant continu, dont la vitesse variable est contrôlée par la génératrice tachymétrique (11). L'ensemble est placé sur une platine (12) fixée sur un support réglable à trois directions non représenté sur la figure (*fig.* 1).

Le pyromètre à cellule de césium utilisé, muni d'un filtre interférentiel (0,65 μ), permet de contrôler l'évolution de la température au cours du refroidissement qui suit l'occultation du rayonnement solaire. Les mesures sont effectuées en prenant comme base de référence le point de solidification de l'alumine (2 050°C).

Dans ce qui va suivre nous avons plus spécialement examiné l'influence de la pression d'oxygène sur les points de solidification de l'oxyde de titane TiO_2 et de l'oxyde de cobalt CoO. Il convient de préciser que ces mesures ont été effectuées à 1600 m d'altitude sous une pression globale voisine de 830 mbars.

Nous avons représenté (*fig.* 2) les courbes de solidification de l'oxyde de titane sous différentes atmosphères. Dans le cas d'un produit traité sous oxygène et dont la composition s'écarte peu de la stœchiométrie (A),

on note la présence d'un palier situé vers 1912°C. Par contre, l'oxyde de titane, fondu dans une atmosphère contenant 25 % d'oxygène et 75 % d'argon, s'écartant de la stœchiométrie par défaut d'oxygène (tableau I) donne au cours du refroidissement une courbe (B) présentant une certaine pente, ce qui semble indiquer une évolution continue de la composition de ce produit au cours de la solidification. Après fusion sous argon, on note, courbe C, des phénomènes du même ordre, mais beaucoup plus accentués; dans ce dernier cas on remarque un court palier vers 1780°C,

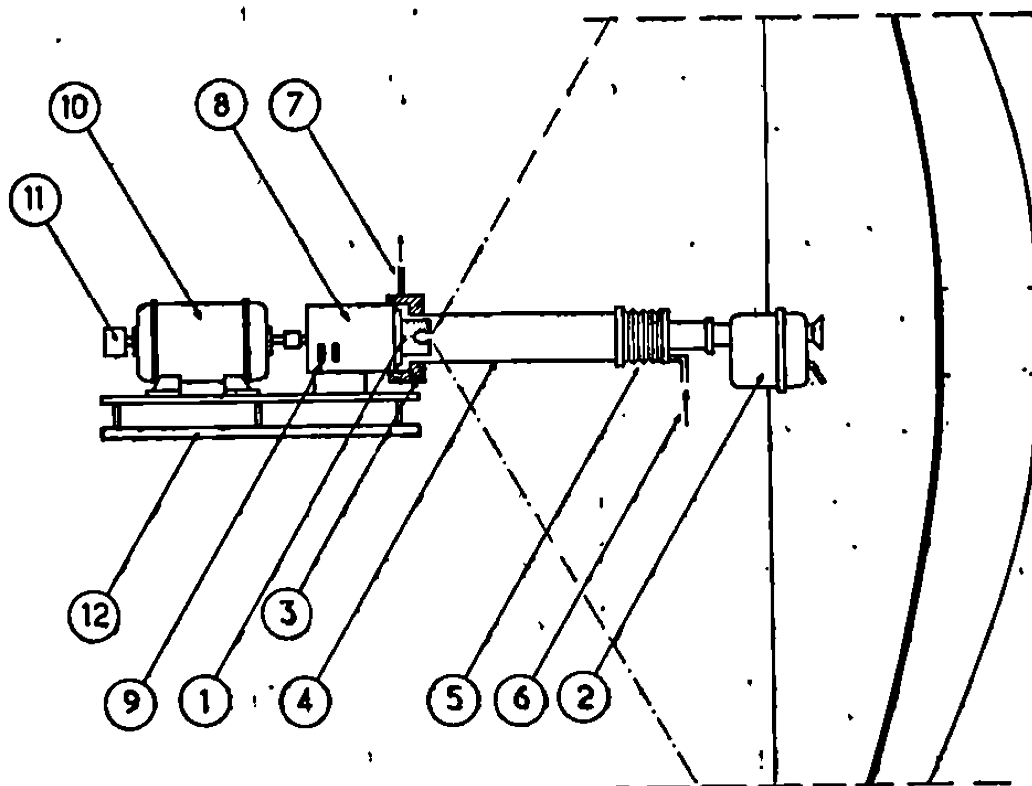


Fig. 1. — Dispositif d'analyse thermique en atmosphère contrôlée associé à un four solaire d'axe horizontal.

correspondant à la fin de la solidification. L'analyse chimique des produits précédents, effectuée en les traitant à 800°C sous oxygène, jusqu'à poids constant afin de réobtenir le bioxyde de titane, a permis de déterminer leur composition moyenne (tableau I).

TABLEAU I.

% d'oxygène dans la phase gazeuse.	Température de solidification (°C).	Composition du produit solidifié (O/Ti).
100	1912	1,999
25	1900 à 1860	1,985
0 (argon)	1870 à 1780	1,894

Une étude du même ordre a été effectuée avec l'oxyde cobalteux (*fig.* 3). Contrairement à ce que l'on observe dans le cas de l'oxyde de titane, c'est le produit fondu sous argon qui présente une composition correspondant sensiblement à la stœchiométrie et qui donne un palier de solidification (courbe C) vers 1830°C. Pour des atmosphères contenant une certaine quantité d'oxygène (courbes B et A) on ne note plus de palier de

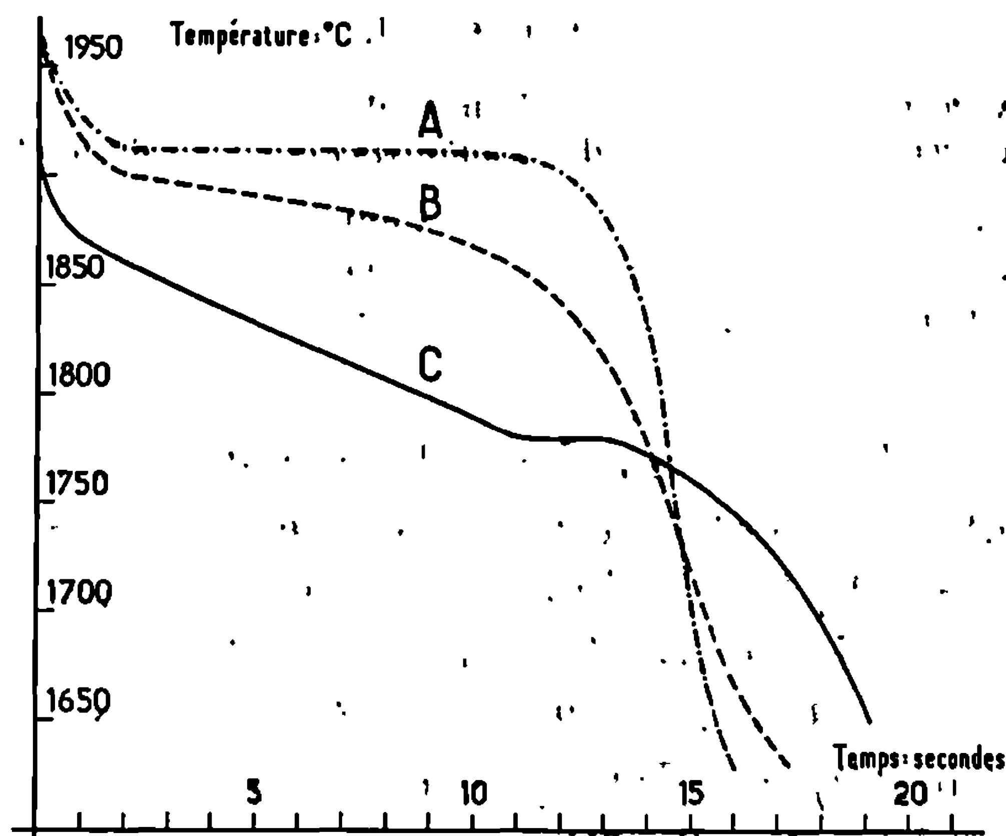


Fig. 2. — Courbes de solidification de l'oxyde de titane traité dans l'oxygène (A), dans un mélange contenant 25 % d'oxygène et 75 % d'argon (B) ou dans l'argon pur (C).

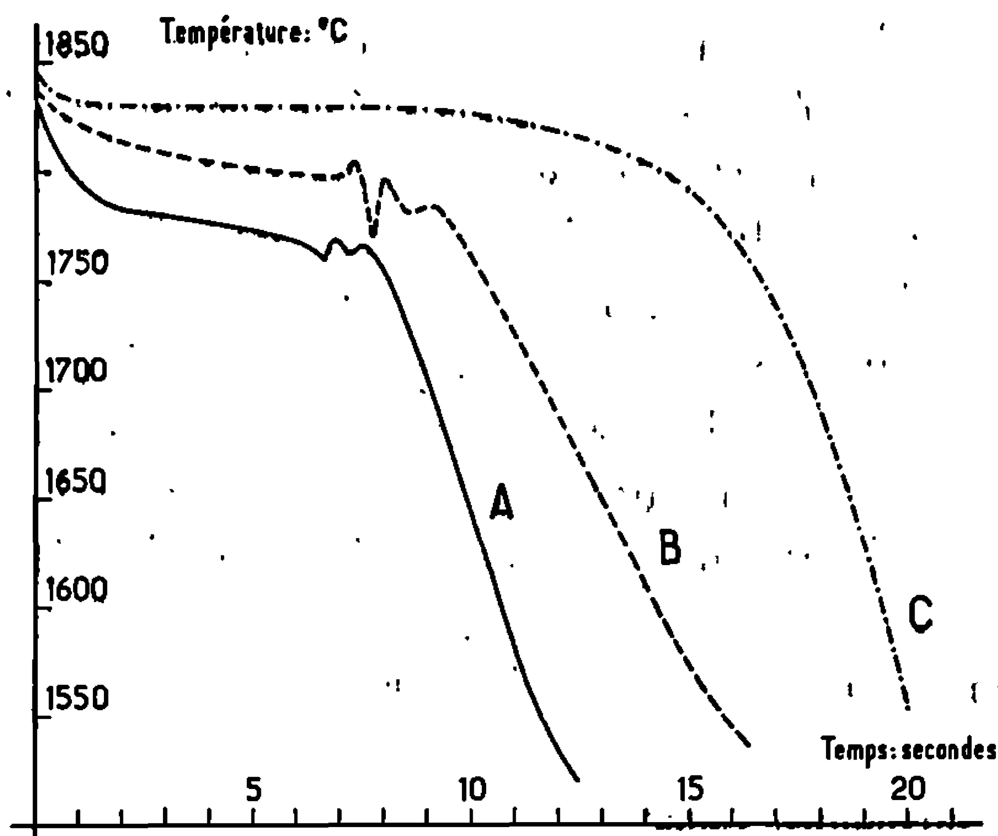


Fig. 3. — Courbes de solidification de l'oxyde de cobalt traité dans un mélange contenant 80 % d'oxygène et 20 % d'argon (A), dans un mélange contenant 40 % d'oxygène et 60 % d'argon (B) ou dans l'argon pur (C).

solidification, cette dernière s'échelonnant sur un intervalle de température assez considérable, en même temps que la composition évolue d'une façon importante. On note également sur ces deux dernières courbes des accidents très nets en fin de solidification, ces perturbations correspondent à un important phénomène de rochage ([2]). La composition moyenne des produits (tableau II) a été déterminée en procédant à leur réduction sous forme de cobalt métallique par action de l'hydrogène à 700°C.

TABLEAU II.

% d'oxygène dans la phase gazeuse.	Température de solidification (°C).	Composition du produit solide (O/Co).
80	#1780	1,011
40	#1805	1,006
0 (argon)	1830	1,000

A titre comparatif notons que les valeurs obtenues ici comme point de solidification sont nettement supérieures à celles trouvées dans la littérature. Différents auteurs [(3), (4)] indiquent en effet 1850°C comme point de fusion de l'oxyde de titane traité en présence d'air, cependant que Brauer et Litke trouvent 1870°C ± 15° en opérant sous oxygène. D'après Wartenberg et Gurr (6) le point de fusion de l'oxyde de cobalt serait, en présence d'air, voisin de 1810°C.

La méthode proposée ici permet de procéder à des mesures de températures de produits traités en atmosphère bien déterminée, sans contamination par un support de matière étrangère, dans des conditions voisines de celles du corps noir et sans interposition d'aucune paroi « transparente » entre le produit examiné et le pyromètre. Les essais précédents font apparaître l'influence très importante de la nature de l'atmosphère sur la température de solidification de certains oxydes des éléments de transition, ce phénomène semble assez général. Dans ces condition il convient de s'entourer de précautions lors des déterminations de températures de solidification ou de fusion de ces oxydes. Il convient de choisir la nature de l'atmosphère gazeuse permettant d'obtenir pour l'oxyde étudié une composition aussi voisine que possible de la stœchiométrie. Par extension on doit tenir compte de ce phénomène lors de la détermination des diagrammes de phases à haute température.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) M. Foëx, *Revue internationale des Hautes températures et des Réfractaires*, 3, 1965, p. 309.
(2) M. Foëx et J. P. Coutures, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 796.
(3) D. E. Rose et R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, 1955, p. 102.
(4) S. M. Lang, C. L. Fillmore et L. H. Maxwell, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 48, 1952, p. 298.
(5) G. Brauer et W. Litke, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1960, p. 67.
(6) H. von Wartenberg et W. Gurr, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 196, 1931, p. 374.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires,*
Centre National de la Recherche Scientifique,
B. P. n° 13, 66-*Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagrammes de solidification et diagrammes de phases de haute température des systèmes zircone-oxyde d'erbium, zircone-oxyde d'yttrium et zircone-oxyde d'ytterbium.* Note (*) de M. **Alain Rouanet**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'ensemble des examens réalisés à haute température sur des produits de diverses compositions formés par la zircone et les sesquioxydes d'erbium, d'yttrium et d'ytterbium a permis de définir les diagrammes de solidification des systèmes ZrO_2-Er_2O_3, ZrO_2-Y_2O_3 et ZrO_2-Yb_2O_3. On a tenté de déterminer également l'étendue et la nature des phases existant à très haute température jusqu'au point de fusion.

La présente étude a été conduite au moyen de l'analyse thermique [1] et de l'analyse radiocristallographique à haute température [2].

Sous la forme cubique à haute température, la zircone dissout d'importantes quantités d'oxydes d'erbium, d'yttrium et d'ytterbium (*fig.* 1, 2 et 3). Pour de faibles concentrations et à plus basse température on note l'apparition de la forme quadratique du type fluorine déformé, le passage d'une variété à l'autre s'effectuant à température d'autant moins élevée que la teneur en sesquioxyde est plus importante. Cette transition a lieu à environ 2 000°C pour le produit contenant 3 mol % d'oxyde d'addition au lieu de plus de 2 300°C pour la zircone pure.

Si l'on considère, à partir de la zircone, des produits de teneurs croissantes en sesquioxydes, on note une augmentation très nette du point de solidification avec passage par un maximum à 2 785°C pour 22 mol % Er_2O_3 (*fig.* 1), 2 805°C pour 23 mol % Y_2O_3 (*fig.* 2) et 2 820°C pour 25 mol % Yb_2O_3 (*fig.* 3) [3]. Au-delà des concentrations précédentes, la température de solidification décroît progressivement et continuellement jusqu'aux compositions eutectiques. Aux maximums de réfractairité précédents pourraient correspondre une structure nouvelle plus ordonnée que la structure cubique des solutions solides telle qu'elle apparaît sur les diagrammes X.

Le passage continu entre la structure cubique à faces centrées C_1 et la structure cubique à corps centré C_2 se traduit sur les diagrammes de Debye-Scherrer par l'apparition progressive de raies de surstructure [4] se superposant au diagramme du type fluorine. On observe ce phénomène à la température ambiante sur des échantillons de produits trempés dont la teneur en sesquioxyde est supérieure à 40 mol % dans le cas des systèmes ZrO_2-Er_2O_3 et ZrO_2-Y_2O_3 et à 35 mol % dans le cas du système ZrO_2-Yb_2O_3. L'examen aux rayons X à haute température permet de déceler les raies caractéristiques de la structure cubique du type Tl_2O_3 jusqu'à 1750, 1800 ou 1850°C pour des produits contenant 60 mol % d'oxydes d'erbium, d'yttrium et d'ytterbium. Cette limite s'élève un peu

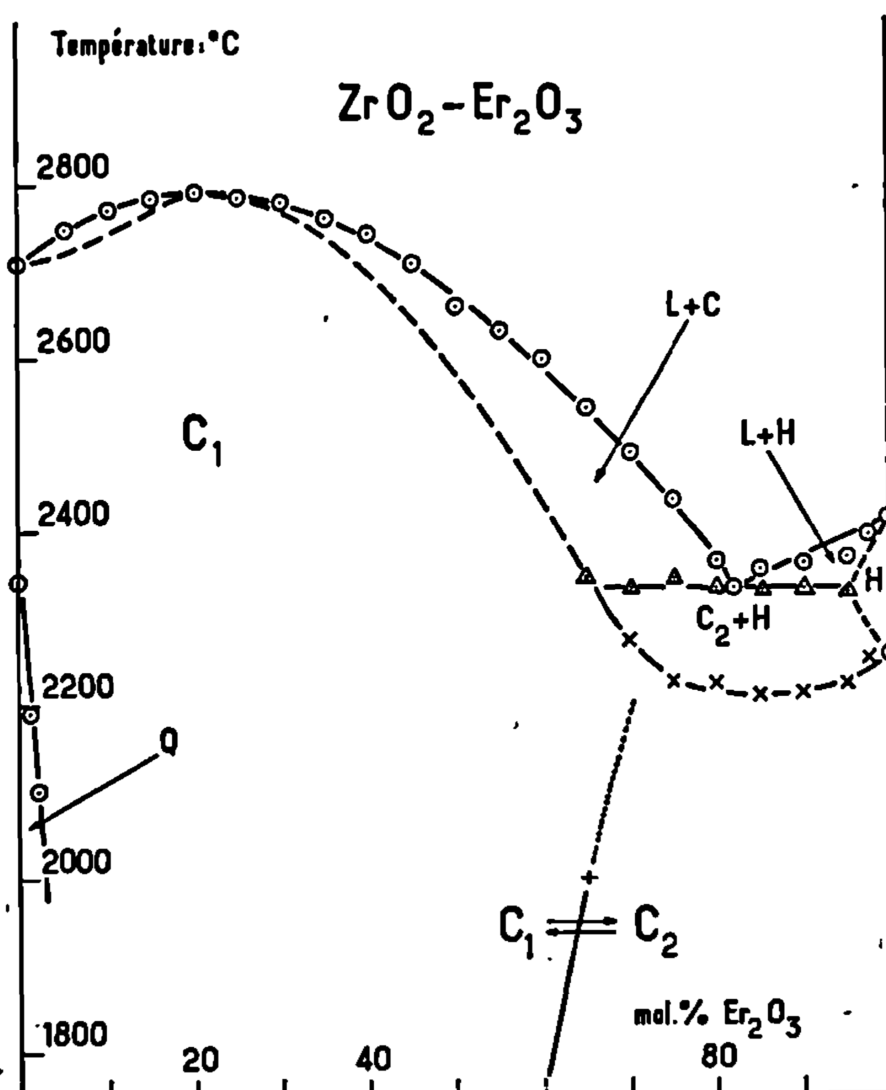


Fig. 1. — Diagramme de phases du système zircone-sesquioxyde d'erbium au-dessus de 2 000°C.

⊙, △ Résultats obtenus par analyse thermique;

×, + Résultats obtenus au moyen des rayons X à haute température.

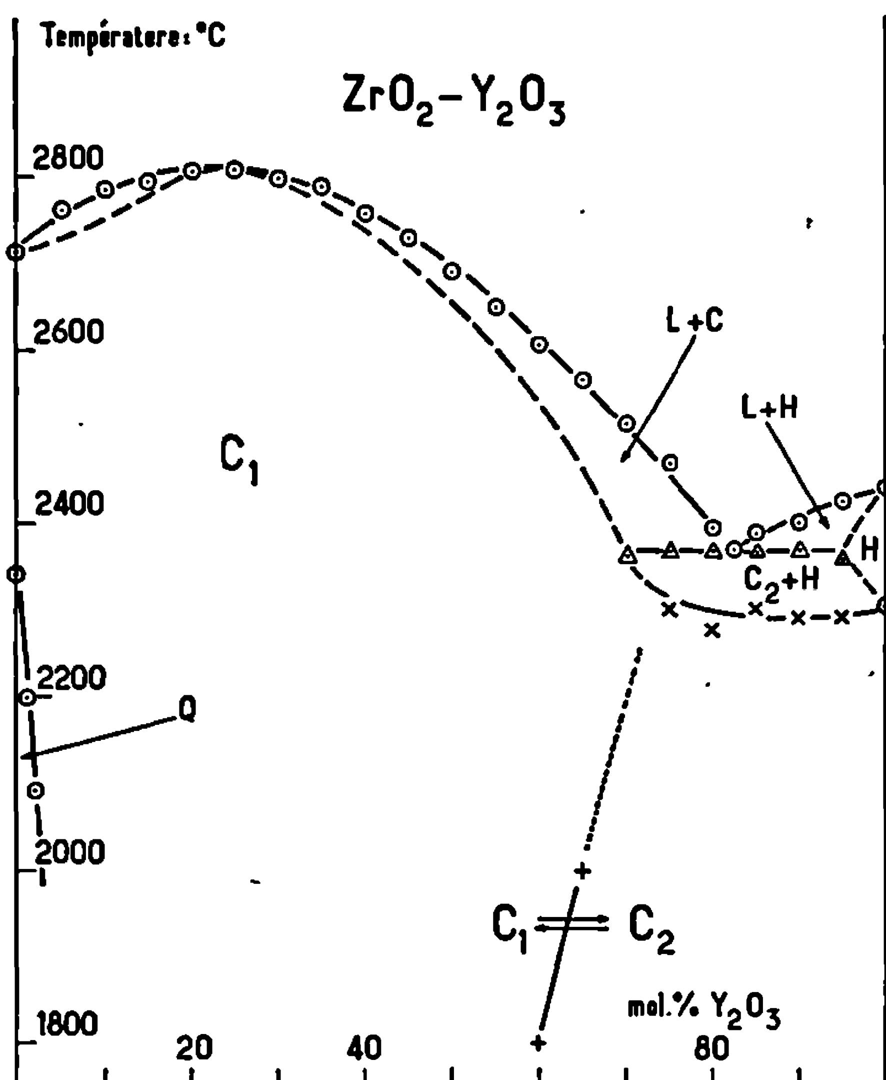


Fig. 2. — Diagramme de phases du système zircone-sesquioxyde d'yttrium au-dessus de 2 000°C.

⊙, △ Résultats obtenus par analyse thermique;

×, + Résultats obtenus au moyen des rayons X à haute température.

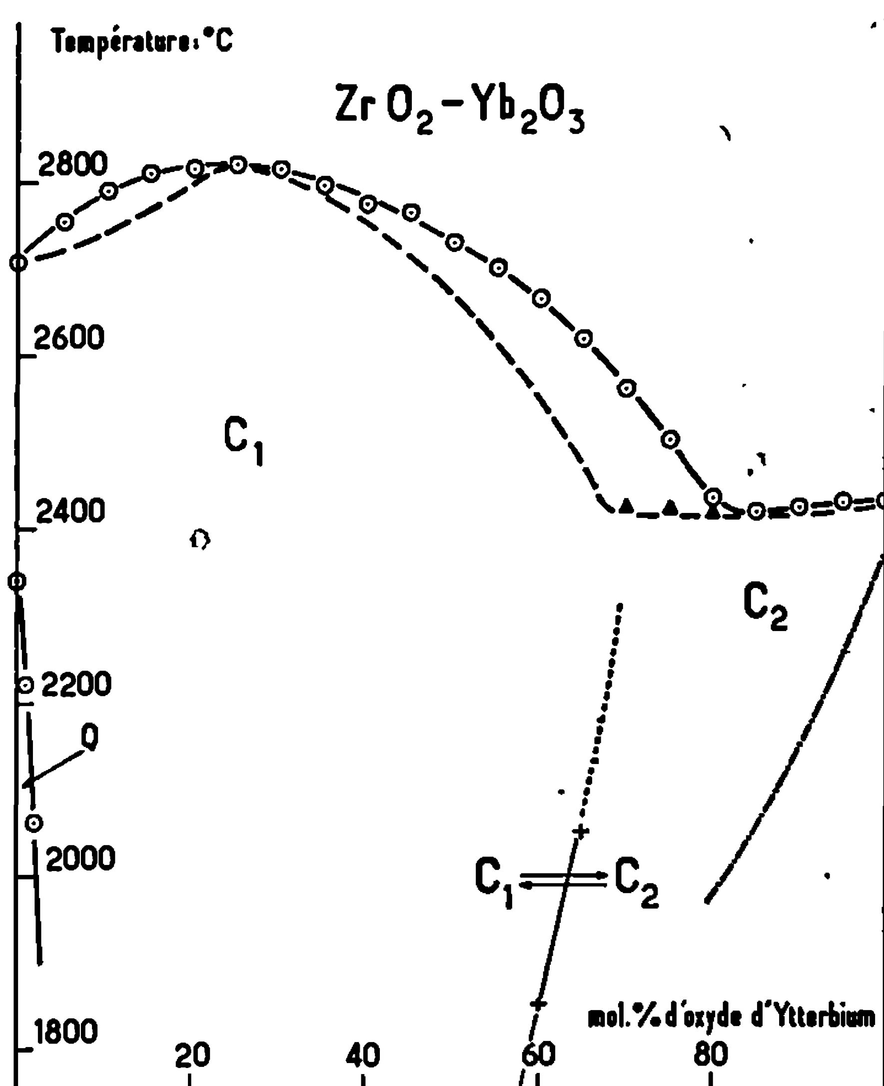


Fig. 3. — Diagramme de phases du système zircone-sesquioxyde d'ytterbium au-dessus de 2 000°C.

⊙, △ et courbe en tirets et pointillés : Résultats obtenus par analyse thermique; + Résultats obtenus au moyen des rayons X à haute température.

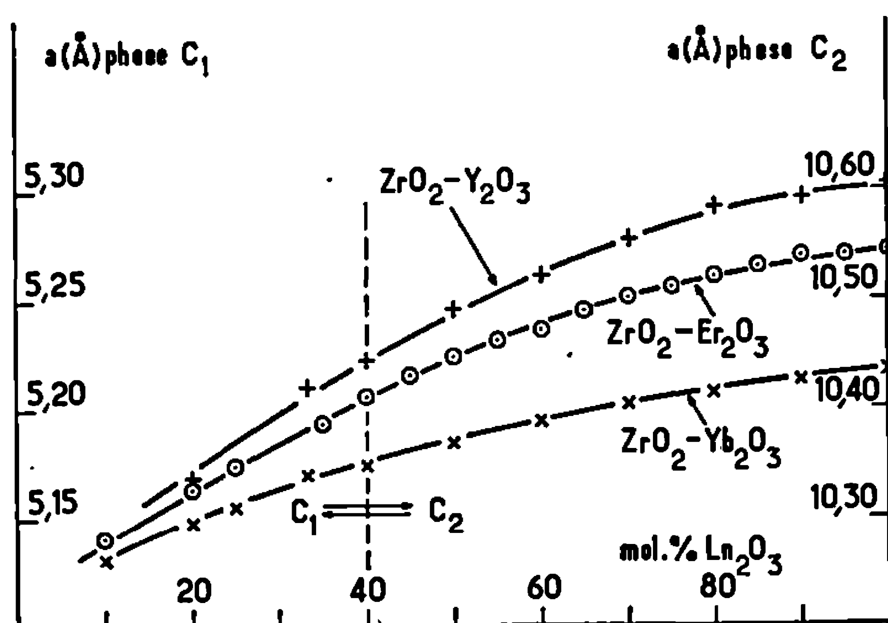


Fig. 4. — Variation des dimensions des mailles cubiques C_1 (type fluorine) et C_2 (type Tl_2O_3) présentées à la température ambiante par les systèmes zircone-sesquioxyde d'erbium, zircone-sesquioxyde d'yttrium et zircone-sesquioxyde d'ytterbium, en fonction de la composition.

au-dessus de 2 000°C lorsque la teneur en sesquioxyde atteint 65 mol %. La transition $C_1 \rightleftharpoons C_2$ ne semble, par ailleurs, marquée par aucun point singulier important ni sur les courbes représentant les variations des paramètres des mailles en fonction de la concentration (*fig.* 4), ni sur les diagrammes de solidification (*fig.* 1, 2 et 3).

A très haute température la structure cubique C_2 type Tl_2O_3 des sesquioxydes d'erbium et d'yttrium se transforme en une structure hexagonale H ([2]). On note l'existence de solutions solides assez étendues conte-

nant des proportions plus ou moins importantes de zircone. Il semble que la présence de ce dernier oxyde en solution dans les oxydes de lanthanides provoque une réduction du domaine de stabilité de la phase H. Toutefois, sur les courbes de refroidissement obtenues par analyse thermique, l'apparition de la phase cubique s'effectue avec un certain retard lorsque le sesquioxyde est en solution dans la zircone.

Les points d'eutexie $C_2 + H$ se situent approximativement à 2 310°C et 82 mol % Er_2O_3 (*fig.* 1) et 2 380°C et 82,5 mol % Y_2O_3 (*fig.* 2). Le palier eutectique s'étend de 65 à 95 mol % Er_2O_3 (*fig.* 1) et de 70 à 95 mol % Y_2O_3 (*fig.* 2).

En ce qui concerne le système zircone-oxyde d'ytterbium on n'observe, à haute température, aucune phase de structure autre que la structure cubique, stable jusqu'à la fusion. Cependant, on a pu déceler à l'analyse thermique, pour toutes les solutions contenant au moins 80 mol % d'oxyde d'ytterbium, un effet thermique dans un domaine de température assez rapproché de celui du point de solidification et qui pourrait être lié à une légère dissociation de l'oxyde d'ytterbium.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) M. Foëx, *Rev. Htes Températures et Réfractaires*, 3, 1966, p. 309-326.
(2) M. Foëx et J. P. Traverse, *Rev. Htes Températures et Réfractaires*, 3, 1966, p. 429-543.
(3) M. Foëx et A. Rouanet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 947.
(4) M. Perez y Jorba, F. Queyroux et R. Collongues, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 670.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S.*, B. P. n° 13, 66-*Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractères structuraux de l'oxyde mixte* $Pb_3Fe_2UO_9$. Note (*) de MM. **Jacques Berthon** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde mixte à structure perovskite $Pb_3Fe_2UO_9$ a été synthétisé. La maille contient huit groupes $PbFe_{2/3}U_{1/3}O_3$ et a pour paramètre $a = 8{,}140 \pm 0{,}001$ Å.

Au cours d'une étude générale des oxydes mixtes de formule $Me^{II}_3Fe^{III}_2U^{VI}O_9$, nous avons préparé le composé $Pb_3Fe_2UO_9$, phase qui, à notre connaissance, n'a jamais été signalée.

La méthode générale de préparation employée pour $Sr_3Fe_2UO_9$ (1) et $Ba_3Fe_2UO_9$ [(2), (3)], à savoir le recuit à l'air vers 1200°C de Fe_2O_3, U_3O_8, MeO ou $MeCO_3$, pris en proportions stœchiométriques, ne peut s'appliquer ici, car, dès 800°C, l'oxyde PbO se volatilise. Cependant le recuit de PbO, Fe_2O_3 et UO_3 à 800°C conduit à un mélange de phases parmi lesquelles les rayons X permettent d'identifier une phase perovskite.

Une étude systématique a permis de définir les conditions de préparation qui conduisent à une phase pure. L'oxyde UO_3 doit être préféré à U_3O_8 car UO_3 peut être préparé à basse température dans un grand état de finesse, ce qui lui permet de réagir rapidement avec les autres oxydes. La volatilité de PbO impose que la synthèse mette en jeu un excès de cet oxyde, excès que nous avons fixé à 6 %.

La méthode finale adoptée est la suivante : Le mélange des trois oxydes Fe_2O_3, UO_3, PbO (ce dernier pris en excès de 6 % par rapport à la composition stœchiométrique) est finement broyé, porté à 1000°C pendant 30 mn, puis trempé à l'air. Ce recuit provoque une perte de poids qui correspond à l'excès de PbO ajouté. Après broyage, la masse obtenue est portée de nouveau à 1000°C; toutes les heures le produit est refroidi, broyé, contrôlé par pesée et rayons X : il n'y a plus de perte de poids. Au bout de 10 h de recuit, la structure perovskite est seule présente.

L'indexation du diagramme X de cette phase se fait sur la base d'une maille cubique, les indices de Miller étant de même parité (tableau). Aucun groupe d'espace ne peut être actuellement proposé avec certitude. Toutefois, les groupes d'espace $F\,m\,3\,m$ ou $P\,a\,3$ semblent les plus probables en raison de l'isomorphisme évident de ce composé avec $Sr_3Fe_2UO_9$ et $Ba_3Fe_2UO_9$.

La mesure du paramètre cristallin effectuée avec étalon interne de NaCl sur un diffractomètre « Philips » PW 1310/00 donne la valeur suivante : $a = 8{,}140 \pm 0{,}001$ Å. Plusieurs échantillons issus de préparations différentes donnent le même résultat.

TABLEAU.

h k l.	$d_{cal.}$	$d_{mes.}$	*h k l.*	$d_{cal.}$	$d_{mes.}$
1 1 1...	4,699 2	4,699 4	5 5 3... / 7 3 1...	1,059 7	1,059 2
2 0 0...	4,070 0	4,070 5	8 0 0...	1,017 5	1,017 3
2 2 0...	2,878 3	2,878 6	7 3 3...	0,994 46	0,994 23
3 1 1...	2,454 2	2,454 7	8 2 0... / 6 4 4...	0,987 13	0,987 21
2 2 2...	2,349 2	2,349 8	6 6 0... / 8 2 2...	0,959 32	0,959 33
4 0 0...	2,035 0	2,034 5	5 5 5... / 7 5 1...	0,939 93	—
3 3 1...	1,867 5	1,867 1	8 4 0...	0,910 09	0,910 16
4 2 0...	1,820 2	1,819 5	7 5 3... / 9 1 1...	0,893 49	—
4 2 2...	1,661 6	1,662 0	8 4 2...	0,888 15	0,888 78
5 1 1... / 3 3 3...	1,566 5	1,565 3	6 6 4...	0,867 73	0,867 80
4 4 0...	1,439 0	1,439 0	9 3 1...	0,853 31	—
5 3 1...	1,375 9	1,375 3	8 4 4...	0,830 79	0,830 80
6 0 0... / 4 4 2...	1,356 7	1,356 4	7 5 5... / 7 7 1... / 9 3 3...	0,818 11	—
6 2 0...	1,287 0	1,287 0	10 0 0...	0,814 01	0,814 29
5 3 3...	1,241 3	1,241 1	8 6 2... / 10 0 2...	0,798 20	0,798 21
6 2 2...	1,227 2	1,223 4			
4 4 4...	1,174 8	1,175 0			
7 1 1... / 5 5 1...	1,139 8	1,139 2			
6 4 0...	1,128 8	1,128 3			
6 4 2...	1,087 7	1,087 8			

La densité mesurée sur plusieurs échantillons donne la valeur moyenne $d = 9,04 \pm 0,05$; la valeur de la densité calculée sur la base d'un paramètre de 8,14 Å est de 9,16. Le bon accord entre ces deux résultats confirme la présence de huit groupes $Pb(Fe_{2/3}U_{1/3})O_3$ par maille. Comme les autres phases de ce type $Pb_3Fe_2UO_9$ est attirable à l'aimant à température ordinaire : les propriétés magnétiques sont en cours d'études ([4]).

(*) Séance du 18 novembre 1968.

([1]) J. BERTHON, C. ROPARS, J. C. BERNIER et P. POIX, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1304.

([2]) R. WARD et A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 790.

([3]) C. ROPARS, J. BERTHON, J. C. BERNIER et P. POIX, *Ann. Chim.*, 14, n° 1, 1966, p. 377-382.

([4]) La D.R.M.E. nous a apporté son aide matérielle.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences d'Orsay,* Bâtiment 420, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude du siliciure* $FeSi_2\beta$ *à l'état monocristallin.* Note (*) de MM. **Roland Wandji, Yves Dusausoy, Jean Protas** et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le siliciure $FeSi_2\beta$, stable à basse température, a été obtenu sous forme de monocristaux par réaction chimique de transport d'alliages $FeSi_2$ avec l'iode. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique : $a = 9{,}86$ Å, $b = 7{,}79$ Å, $c = 7{,}83$ Å, groupe spatial C*mca* (nº 64 des *Tables internationales de Cristallographie*).

Les températures des transformations de phases au voisinage de $FeSi_2$ ont été mesurées.

On sait que deux transformations de phases se produisent, entre 900 et 1000ºC, dans les alliages fer-silicium de compositions voisines de $FeSi_2$ [(1) à (6)] :



(I) $$\zeta_\alpha + \text{FeSi} \rightleftharpoons \zeta_\beta,$$

(II) $$\zeta_\alpha \rightleftharpoons \zeta_\beta + \text{Si}.$$

C'est la phase ζ_α, stable à haute température, qui est obtenue dans les conditions habituelles de siliciuration; sa structure est bien établie et elle lui vaut souvent le qualificatif de disiliciure, malgré un écart systématique de composition dû à la présence de lacunes de fer.

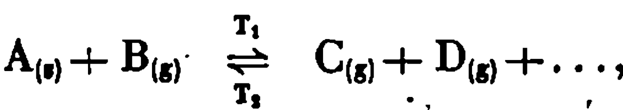
La phase ζ_β, stable à basse température, est au contraire stœchiométrique. Bien qu'elle ait déjà attiré l'attention par ses propriétés semi-conductrices, elle est beaucoup moins bien connue que la première, en particulier au point de vue structural; tous les essais de préparation de monocristaux ont en effet échoué, et les études cristallographiques faites sur poudres n'ont fourni que des informations limitées et contradictoires [(1), (4), (7)].

Il est vrai que ce siliciure se forme assez difficilement par recuit d'alliages $FeSi_2$ et qu'il présente alors un mauvais état de cristallisation. Il en est de même des produits de la siliciuration à basse température; entre 800 et 900ºC, l'homogénéisation du mélange stœchiométrique de fer et de silicium en poudre est pourtant assez rapide, à condition d'être réalisée suivant un procédé de siliciuration « activée », en présence de tétrachlorure de silicium ou d'iode.

Nous avons donc essayé de réaliser une réaction chimique de transport. Cette méthode de cristallogenèse a déjà rendu de nombreux services et son principe est bien connu.

On sait en effet que de nombreux corps solides peuvent être transportés par l'intermédiaire de composés gazeux, grâce à des réactions réversibles dont l'équilibre est déplacé sous l'effet d'un gradient de température.

Pour des corps simples, le processus réactionnel peut être schématisé de la façon suivante :



mais dans le cas de composés, le produit obtenu au puits peut être différent de l'échantillon placé à la source.

Il était facile de vérifier que l'action de l'iode sur les alliages $FeSi_2$ était susceptible d'assurer un transport simultané de leurs constituants; la difficulté était d'adapter le procédé à la préparation envisagée.

A cette fin, des essais ont été effectués suivant un mode opératoire classique, dans des ampoules de quartz dont les extrémités constituaient respectivement la source et le puits en étant maintenues à des températures T_1 et T_2 différentes. Avant d'être scellées, ces ampoules étaient d'abord dégazées : l'iode, qui y était ensuite introduit par sublimation, était fourni par la réaction à 550°C d'une quantité déterminée du mélange $AgI\text{-}4V_2O_5$ [8].

Comme le montre le tableau suivant, le choix des conditions opératoires est très important; une variation de température de quelques dizaines de degrés à la source ou au puits peut modifier totalement le

TABLEAU.

Essais de transport effectués sur des alliages $FeSi_2$ (*durée : 8 jours*).

Températures (°C). Source T_1.	Puits T_2.	Pression initiale I_2 (atm) (*).	Produits.	Températures extrêmes de la zone de dépôt.
1050	900	0,5	FeSi	—
1010	900	»	Si	—
1000	900	»	Néant	—
1030	960	»	»	—
1030	930	»	ζ_α	—
1030	910	»	$\zeta_\alpha + \zeta_\beta$	950–910
1030	900	»	$\zeta_\alpha + \zeta_\beta$	950–900
1030	870	»	ζ_β	900–870
1030	830	»	ζ_β	900–830
1000	830	»	ζ_β	900–830
950	830	»	Néant	—
				Quantité de produit.
1000	830	2	ζ_β	Très faible
»	»	1,5	ζ_β	Faible
»	»	1,0	ζ_β	Moyenne
»	»	0,5	ζ_β	Maximale
»	»	0,1	ζ_β	Très faible
»	»	0,05	Néant	Nulle

(*) La pression initiale d'iode est définie comme la pression d'iode moléculaire qui régnerait à la température T_1 dans l'ampoule exempte de siliciure.

résultat du transport; la pression d'iode a également une influence marquée sur la réaction.

De ce fait, le procédé est d'une mise en œuvre assez délicate, mais moyennant certaines précautions, il permet d'obtenir la phase $FeSi_2\beta$ à l'état pur et sous forme de monocristaux.

La détermination des paramètres et du groupe d'espace de ce siliciure a été réalisée sur un monocristal à l'aide d'une chambre de précession avec la radiation K_α du molybdène. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique.

L'enregistrement des strates (0*kl*) et (*hk*0) a permis de déterminer les valeurs des paramètres

$$a = 9,85 \pm 0,02\ \text{Å}, \quad b = 7,78 \pm 0,02\ \text{Å}, \quad c = 7,81 \pm 0,02\ \text{Å}.$$

Ceux-ci ont été affinés par une méthode de moindres carrés en utilisant les distances réticulaires mesurées sur un cliché de poudre effectué avec le rayonnement K_α du cuivre, sur une chambre Zeeman-Bohlin de 180 mm de circonférence munie d'un double monochromateur. Les valeurs ainsi obtenues :

$$a = 9,863\ \text{Å}, \quad b = 7,791\ \text{Å}, \quad c = 7,833\ \text{Å}$$

sont en bon accord avec celles déterminées par Bucksch ([7]). Les extinctions relevées sur les strates $k = 0, 1, 2$:

$$hkl:\ h + k = 2n + 1; \quad hk0:\ h = 2n + 1; \quad h0l:\ l = 2n + 1,$$

conduisent au mode de réseau face C centrée et montrent l'existence d'un miroir de glissement *c* perpendiculaire à (010) et d'un miroir de glissement *a* perpendiculaire à (001). Le groupe d'espace est donc $Cmca$-D_{2h}^{18} (n° 64 des *Tables internationales*), holoèdrie du système orthorhombique. Les cristaux présentent fréquemment une macle, par pseudo-mériédrie suivant le plan (011). Une étude cristallographique plus complète et la détermination de la structure sont en cours.

Enfin, compte tenu des écarts relevés entre leurs précédentes évaluations [([1]) à ([6])], il ne paraissait pas superflu de mesurer les températures des transformations I et II. Il a été observé que la phase $FeSi_2\beta$ se décomposait à 967 ± 3°C et que la transformation eutectoïde II se produisait à 947 ± 3°C.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

([1]) N. Kh. Abrikosov, *Izv. Sekt. Fiz.-Khim. analyza*, I.O.N.K.H.A., A.N.-S.S.S.R., 27, 1956, p. 157.

([2]) H. Holdus, *J. Iron Steel Inst.*, 200, 1962, p. 1024.

([3]) K. Wefers, *Metall.*, 17, 1963, p. 446.

([4]) F. A. Sidorenko, P. V. Gel'd et L. B. Dubrovskaya, *X-Ray Structure Analysis of Leboite*, dans *Refractory Transition Metal Compounds*, G. V. Samsonov, Academic Press, 1964, p. 178.
([5]) U. Birkholz et J. Schelm, *Phys. Stat. Sol.*, 27, 1968, p. 413.
([6]) J. P. Piton et Mlle M. F. Fay, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 514.
([7]) R. Bucksch, *Z. Naturforsch.*, 22 A, 1967, p. 2124.
([8]) S. E. Blum, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 639.

(R. W. et B. R. : *Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle;*
Y. D. et J. P. : *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates d'hexylamine.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Lallau**, Mlle **Jeannine Masson** et M. **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des recherches entreprises sur l'établissement du diagramme d'équilibre du système H_3PO_4-$C_6H_{13}NH_2$-H_2O à la température de 20°C nous ont conduits jusqu'ici à caractériser deux sels : le phosphate monohexylaminique et le phosphate bihexylaminique. Certaines solutions donnant lieu au phénomène de démixtion, nous avons été amenés à tracer deux courbes binodales.

Nous avons établi précédemment les diagrammes d'équilibre en solution aqueuse des arséniates d'ammonium [1] et des arséniates d'urée [2], alors que les phosphates correspondants avaient été étudiés par d'autres auteurs; il nous a donc paru intéressant d'étendre ces recherches aux arséniates et aux phosphates de certaines amines en commençant par l'examen des phosphates d'hexylamine.

Nous avons donc entrepris l'étude du système H_3PO_4-$C_6H_{13}NH_2$-H_2O à 20°C, en soumettant à l'agitation toute une série d'ensembles préparés en mélangeant, en proportions variées, des solutions de concentrations différentes en acide orthophosphorique et en hexylamine pure. Étant donné l'influence considérable de la température sur la composition des solutions en équilibre avec les phases solides, il s'est avéré nécessaire de placer les flacons contenant les ensembles dans un agitateur thermostaté, rempli d'eau, dont la température pouvait être maintenue à $20 \pm 0{,}2$°C.

L'établissement des diagrammes de phases soulève pour chacun d'eux des difficultés particulières. Ainsi dans le cas présent, dans le domaine qui contient des solutions renfermant plus de 40 % d'hexylamine, la formation de mousses abondantes et la grande viscosité des « solutions » expliquent la lenteur avec laquelle les équilibres s'établissent et rendent très délicates et très longues les filtrations. Par ailleurs, la démixtion des solutions observée dans un large domaine constitue une gêne non négligeable.

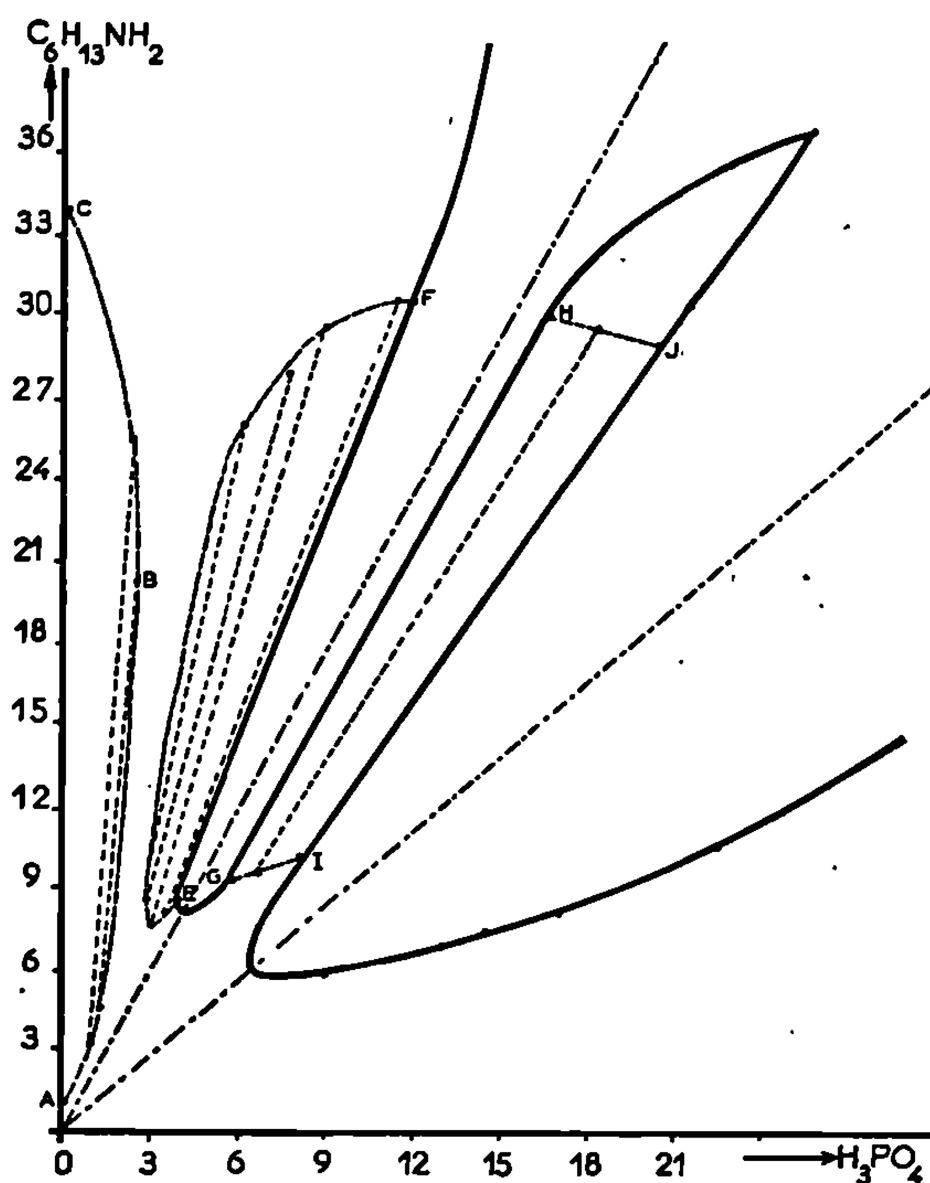
Après nous être assurés que les équilibres entre les différentes phases des ensembles étaient atteints, nous avons caractérisé celles-ci par application de la méthode des restes.

L'hexylamine et l'acide orthophosphorique ont été dosés en adaptant la méthode titrimétrique utilisée dans l'étude des arséniates de sodium [3]. Ce dosage basé sur la pluralité des fonctions acides de H_3PO_4 fournit simultanément les teneurs en H_3PO_4 et $C_6H_{13}NH_2$.

Deux phases solides : un phosphate monohexylaminique et un phosphate bihexylaminique ont pu être ainsi caractérisés [4], mais tandis que

le phosphate monobasique anhydre séché à l'air est identique au sel en équilibre avec ses solutions, le phosphate bibasique anhydre qu'on obtient par dessiccation, résulte de la transformation d'un sel hydraté, instable à l'air, dont le degré d'hydratation est actuellement à l'étude.

Les deux sels ont été identifiés par leur spectre de poudre déterminés en mélangeant chacun d'eux avec un étalon interne : le tétramétaphos-



phate d'aluminium $Al_4(P_4O_{12})_3$ [1]. Les intensités relatives et les distances réticulaires sont rassemblées dans le tableau.

Le phosphate monohexylaminique anhydre se présente en longues aiguilles transparentes; sa solubilité, congruente, déduite du diagramme est d'environ 160 g dans 1000 g d'eau.

Le phosphate bihexylaminique cristallise lui aussi en longues aiguilles transparentes, sa solubilité congruente est approximativement de 250 g dans 1000 g d'eau.

Ces deux sels agissent sur la lumière polarisée.

Les résultats obtenus nous ont permis de déterminer :

1° Les courbes de solubilité des sels monobasique et bibasique.

2° Une première zone de non miscibilité, limitée par la courbe ABC dont les extrémités A, C correspondent aux deux solutions conjuguées eau-hexylamine.

3° Deux autres zones plus étendues qui présentent la particularité de se confondre le long des segments EF, GH, d'une part et IJ, d'autre part, avec les courbes de solubilité des sels bibasiques et monobasique. Les

TABLEAU.

Phosphate monohexylaminique anhydre.		Phosphate bihexylaminique anhydre.	
i.	*d*(Å).	*i.*	*d*(Å).
ff	18,921	FF	19,554
F	14,825	FF	18,166
ff	7,422$_5$	ff	9,447$_3$
fff	6,559$_7$	ff	9,129$_1$
FF	5,209$_1$	f	6,311$_3$
fff	4,526$_9$	f	6,078$_4$
m	4,370$_8$	f	5,464$_4$
FF	4,154$_7$	fff	5,084$_7$
m	4,099$_3$	m	4,737$_7$
ff	3,895$_2$	m	4,599$_7$
m	3,871$_2$	fff	4,554$_6$
m	3,823$_0$	fff	4,504$_8$
ff	3,779$_2$	F	4,730$_0$
ff	3,734$_3$	F	4,302$_3$
F	3,655$_5$	ff	4,252$_0$
f	3,628$_2$	f	4,104$_3$
f	3,592$_7$	m	4,018$_7$
m	3,458$_0$	m	3,887$_9$
f	3,416$_3$	fff	3,848$_0$
m	3,262$_7$	m	3,790$_9$
m	3,232$_9$	m	3,549$_6$
		m	3,293$_1$
		f	3,060$_5$

couples de points EF, GH et IJ représentent les compositions limites des phases liquides en équilibre avec le composé correspondant.

En conclusion les recherches en vue d'établir le diagramme d'équilibre du système H_3PO_4-$C_6H_{13}NH_2$-H_2O à 20°C nous ont conduits, jusqu'à présent, à caractériser deux sels : le phosphate monohexylaminique et le phosphate bihexylaminique dont les caractéristiques radiocristallographiques ont été déterminées. D'autre part, nous avons étudié la démixtion de certaines solutions, ce qui nous a conduits à tracer deux courbes binodales.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) H. GUÉRIN et C. DUC-MAUGÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1388.
(2) H. GUÉRIN, J. MASSON et E. KRUG, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 242.
(3) H. GUÉRIN et P. MATTRAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 323.
(4) H. GUÉRIN et J. P. LALLAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4059.
(5) F. D'YVOIRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1243.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles*,
Bât. 414, *Faculté des Sciences*, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Identification et solubilités des phases solides à l'équilibre sous une atmosphère de gaz carbonique dans les systèmes ternaires oxydes de terres rares-gaz carbonique-eau.* Note (*) de M. **Paul Caro**, Mme **Michèle Lemaître-Blaise** et M. **Félix Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les phases solides à l'équilibre dans les systèmes Ln_2O_3-CO_2-H_2O (Ln = terres rares) sous 1 atm de CO_2 sont des carbonates hydratés normaux $Ln_2(CO_3)_3nH_2O$ $n = 8$ pour La, Ce, Pr, Nd, $n = 3$ pour Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y, $n = 6$ pour Yb, Lu. Les solubilités dans l'eau (sous 1 atm de CO_2 et à 23°C ± 1) ont été mesurées. Elles sont comprises entre 1,2 et $3.3.10^{-4}$ at-g Ln^{3+} par litre. Ces carbonates s'hydrolysent, si la pression de CO_2 est abaissée, en carbonates basiques contenant OH^- et CO_3^{2-}.

Dans une Note précédente (1) ont été présentés des résultats de mesures de la solubilité des carbonates de terres rares (lanthanides, yttrium, scandium) en fonction de la température et de la pression partielle de CO_2 au-dessus de la solution. L'examen des phases solides elles-mêmes nous a montré qu'elles étaient constituées de divers types d'hydrates de carbonates de terres rares plus ou moins hydrolysés suivant les conditions opératoires. Nous avons donc entrepris l'étude systématique du système Ln_2O_3-CO_2-H_2O. Les résultats contenus dans la présente Note se rapportent à ce système, la pression de CO_2 étant fixée à 1 atm et la température à 23°C ± 1.

Le système ternaire et les systèmes binaires Ln_2O_3-CO_2 et Ln_2O_3-H_2O possèdent un nombre élevé de phases solides distinctes. En effet, à côté des composés propres des cations Ln^{3+}, on y trouve des composés de cations complexes, notamment $(LnO)_n^{n+}$. Ce dernier cation possédant deux formes cristallines, le polymorphisme est la règle (2). C'est le cas notamment pour les oxydes Ln_2O_3 [A et B — $Ln_2O_3 = (LnO)_2O$], les carbonates $(LnO)_2CO_3$ (3), les hydroxydes (LnO) OH (4). Parmi les autres phases connues, citons $Ln(OH)_3$, $Ln_2O_3H_2O$ (5), $Ln(OH)CO_3$ (6). Pour les carbonates $Ln_2(CO_3)_3\,nH_2O$, une certaine confusion existe dans la littérature, quant au degré d'hydratation et à la composition même [(7), (8)].

Si l'on fait réagir l'un quelconque des composés connus du système, cités ci-dessus, avec l'eau et le gaz carbonique (1 atm CO_2), on obtient un carbonate normal $Ln_2(CO_3)_3\,nH_2O$, mais la cinétique de la réaction varie beaucoup d'un composé à l'autre. Les hydroxydes par exemple sont rapidement et complètement transformés, mais les oxydes et les oxycarbonates, obtenus par décomposition thermique contrôlée des

oxalates [9], réagissent lentement; leur transformation en carbonates normaux est difficilement complète. On obtient cependant un produit contenant 90 à 95 % en poids de carbonate (le reste étant de l'oxyde non transformé) en 24 h pour les oxydes cériques et en 8 jours pour les oxydes yttriques [6].

Dans nos expériences, les hydroxydes sont utilisés pour obtenir une réaction hétérogène totale permettant la définition analytique exacte du composé final, mais les mesures de solubilité sont effectuées sur les produits incomplètement transformés provenant de la réaction des oxydes ou des oxycarbonates. En effet, les hydroxydes contiennent toujours de faibles quantités d'impuretés (agents précipitants ou anions associés initialement à l'ion terre rare) qui perturbent ces mesures.

Le composé utilisé (oxydes, oxycarbonates, hydroxydes) est dispersé dans l'eau (1 à 2 g pour 400 ml d'eau) au moyen d'un agitateur magnétique à l'intérieur d'une boîte à gants où circule une atmosphère de CO_2 saturée d'eau. Pour toutes les terres rares, du lanthane au lutétium, y compris l'yttrium, on obtient des carbonates normaux $Ln_2(CO_3)_3$, nH_2O :

pour La, Ce, Pr, Nd : $Ln_2(CO_3)_3$, $8H_2O$;

pour Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y : $Ln_2(CO_3)_3$, $3H_2O$;

pour Yb, Lu : $Ln_2(CO_3)_3$, $6H_2O$.

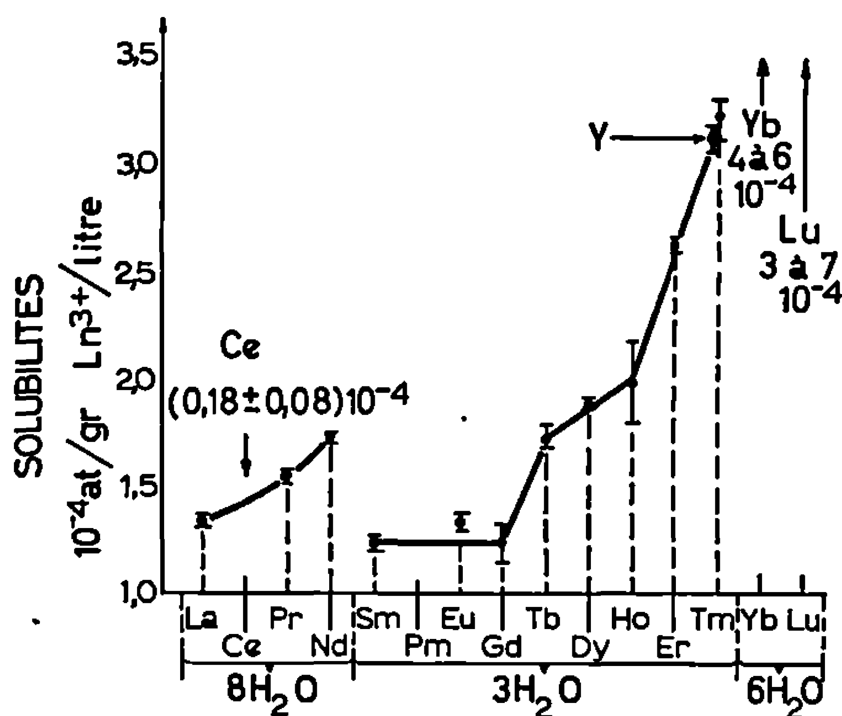
Les deux premiers types d'hydrates sont très bien cristallisés et possèdent de beaux diagrammes de poudre aux rayons X. Les carbonates d'ytterbium et de lutétium sont complètement amorphes. Par ailleurs, nous n'avons pas réussi, dans nos essais, à carbonater complètement, même l'hydroxyde de scandium.

Les solubilités et les pH d'équilibre sous 1 atm de CO_2 ont été mesurées à $23 \pm 1°C$. La séparation de la phase solide et du liquide doit être effectuée dans la boîte à gants sous atmosphère de CO_2. En effet, le carbonate en solution reprécipite très rapidement si pCO_2 baisse. Les terres rares en solution ont été dosées par une méthode colorimétrique en employant l'arsenazo à pH 7, 575 mμ et des solutions étalons de terres rares [10].

La mesure de la solubilité est une opération délicate : en effet, le degré de cristallisation du solide et la dimension des particules interviennent fortement. On n'obtient une valeur stable qu'après plusieurs équilibrages successifs du solide avec de l'eau saturée de CO_2 dans la boîte à gants. Une analyse granulométrique d'un échantillon de $Gd_2(CO_3)_3$, $3H_2O$ a montré qu'une petite fraction des particules avait un diamètre inférieur à 1 μ. La solubilité de ces particules de faibles dimensions augmente notablement car l'énergie libre de l'interface solide-liquide doit alors être prise en considération dans les équilibres [11]. Nous considérons que les lavages successifs qui se traduisent par la baisse de la solubilité permettent d'éliminer ces petites particules et d'obtenir un résultat significatif, c'est-à-dire pour un carbonate dont la taille des particules est supérieure à 1 μ, valeur

pour laquelle l'influence de la surface spécifique commence à être insensible d'après des formules semi-théoriques ([12]). La solubilité des carbonates amorphes (Yb, Lu) est très difficile à mesurer et les résultats sont très dispersés.

La courbe (*fig.*) montre la variation de la solubilité pour nos conditions opératoires dans la série des terres rares. Il y a deux courbes différentes pour l'octohydrate et le trihydrate; pour ce dernier la solubilité augmente notablement après le gadolinium. L'yttrium se place au niveau de l'erbium et du thulium. La solubilité du carbonate de cérium est faible ($0{,}018 \pm 0{,}008 . 10^{-3}$ at-g Ce^{3+} par litre); en effet, le pH d'équilibre (4,42) est beaucoup plus élevé que le pH de précipitation de $Ce(OH)_4$ (1,5)



Solubilité des carbonates de terres rares dans l'eau à 23 ± 1°C sous 1 atm de CO_2.

et il est probable que la lente formation de cet hydroxyde commande la solubilité de Ce^{3+}.

La variation du pH d'équilibre est très intéressante. En effet, le pH *monte* du lanthane (4,54) au lutétium (5,03) alors que le pH de précipitation des hydroxydes *décroît* dans la série [8,10 pour La; 6,45 pour Lu ([13])]. Pour le scandium, le pH d'équilibre hydroxyde-CO_2 (4,91) est sensiblement égal au pH de précipitation de l'hydroxyde (4,90), ce qui explique que l'hydroxyde ne se carbonate que très lentement.

La baisse de pression partielle de CO_2 au-dessus des carbonates normaux se traduit par une montée du pH. Il arrivera donc un moment où les ions OH^- interviendront dans le produit de solubilité des phases solides, surtout vers la fin de la série. En fait, *les carbonates de terres rares s'hydrolysent* par baisse de pression de CO_2. On obtient des carbonates basiques, les phases solides contenant à la fois OH^- et CO_3^{2-}, ce qui explique les difficultés rencontrées dans la préparation des carbonates notamment par hydrolyse des trichloroacétates ([6]). Par exemple, sous $3 . 10^{-4}$ atm CO_2 (air atmosphérique), la phase solide en équilibre pour le groupe cérique est le carbonate basique $Ln(OH)CO_3$.

Les phases solides en équilibre sous des pressions de CO_2 inférieures à 1 atm dans le système Ln_2O_3-CO_2-H_2O seront décrites ultérieurement.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) F. Trombe, M. Blaise et P. Caro, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 521.

(2) P. E. Caro, *J. Less Common Metals*, 16, 1968, p. 367-377.

(3) J. O. Sawyer, P. E. Caro et L. Eyring, *The Solid State Chemistry of Rare Earth Oxides*, Research Report COO 1109-25, Arizona State University Tempe, 1967, p. 49-67.

(4) A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1391 et 1504 et 20, 1966, p. 2658.

(5) R. L. N. Sastry, P. N. Mehrotra et C. N. R. Rao, *Trans. Faraday Soc.*, 62, part 6, nº 522, 1966, p. 1632.

(6) P. E. Caro et J. O. Sawyer, Papers 7 and 8, in L. Eyring et coll., *The Solid State Chemistry of Rare Earth Oxides*, Research Report COO 1109-22, Arizona State University Tempe, 1966.

(7) R. G. Charles, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 1489.

(8) E. L. Head, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2, 1966, p. 33.

(9) P. Caro et J. Loriers, *J. Rech. C. N. R. S.*, nº 39, 1957, p. 108.

(10) J. S. Fritz, M. J. Richard et W. J. Lane, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1776.

(11) P. W. Schindler, *Equilibrium concepts in naturel water systems*, Advances in Chemistry series nº 67, 1967, p. 196-221 A. C. S.

(12) P. Schindler, H. Althaus, F. Hofer et W. Minder, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 1204.

(13) T. Moeller et N. Fogel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4481.

(Laboratoire des Terres rares, du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude d'un nitrure ternaire de calcium et de fer.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Motte** et **Roland Streiff**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par réaction du nitrure de calcium sur le fer, sous atmosphère d'azote, vers 850°C, il se forme un nitrure ternaire de calcium et de fer, de formule $Ca_{21}Fe_3N_{17}$. C'est un nitrure ionique, hydrolysable à froid.

La synthèse de nitrures ternaires de métaux alcalino-terreux et de métaux de transition n'a fait jusqu'ici l'objet que de peu de travaux. Seuls Patterson et Ward ([1]) se sont intéressés aux réactions des nitrures de baryum et strontium avec les métaux lourds (Mo, W, Re, Os). En particulier, il n'a pas encore été signalé de nitrure ternaire de calcium et d'un métal de transition.

A la suite des travaux relatifs au nitrure ternaire de lithium et de fer effectués au laboratoire ([2]), nous avons entrepris l'étude du système nitrure de calcium-fer, étude qui nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une phase ternaire nouvelle pour laquelle nous avons pu proposer la formule dualistique $7Ca_3N_2$, $3FeN$.

Ce composé est obtenu par réaction du nitrure de calcium sur le fer métallique sous atmosphère d'azote. Les essais de synthèse à partir d'un mélange de nitrure de calcium et de nitrures de fer se sont révélés infructueux. En effet, il n'y a pas réaction du nitrure de calcium avec les nitrures de fer dans le domaine de stabilité de ceux-ci, c'est-à-dire aux températures inférieures à 650°C environ. Au-dessus de cette température, ces nitrures se dissocient en azote et fer métal.

La réaction du nitrure de calcium sur le fer, sous atmosphère d'azote débute vers 800°C. Elle se fait avec fixation d'azote et apparition d'une nouvelle phase dans le produit de réaction. La réaction est suivie par mesure manométrique de la pression d'azote dans l'enceinte réactionnelle, et par analyse radiocristallographique du produit final.

La vitesse de la réaction croît avec la température et avec la teneur en fer du mélange initial. Cependant la réaction reste lente. Ainsi à 900°C pour un mélange de composition initiale correspondant à la stœchiométrie du composé ternaire (rapport Ca_3N_2/Fe égal à 7/3) il faut plus de 24 h pour que tout le nitrure de calcium ait réagi. La réaction n'est pas totale car même après des temps de réaction plus longs et quelles que soient les compositions initiales, il reste toujours des traces de fer métallique dans le produit final.

La formule du nitrure ternaire obtenu a été déterminée :

— par analyse radiocristallographique à partir des rapports de synthèse Ca_3N_2/Fe initiaux;

— par estimation manométrique de la quantité d'azote fixée au cours de la réaction;

— par dosage des éléments (fer combiné, azote, calcium) dans le produit final.

Ces déterminations complémentaires sont indispensables pour aboutir à la formule de la phase nouvelle, à cause de différents phénomènes perturbant la synthèse de celle-ci.

1. Le nitrure de calcium ayant aux températures de réaction une forte tension de vapeur se sublime, et les rapports Ca_3N_2/Fe dans les produits finaux sont différents de ceux des mélanges initiaux.

2. Ces vapeurs de nitrure de calcium réduisent la silice du tube réactionnel avec libération d'azote. Il faut donc dans la détermination des quantités d'azote fixé au cours de la synthèse apporter une correction relative à ce terme. De même, il y a réaction avec des tubes réactionnels métalliques.

3. La présence de traces de fer n'ayant pas réagi dans le produit final oblige à procéder à sa séparation au cours du dosage de ces éléments.

Ce nitrure ternaire subit à froid une hydrolyse totale, l'azote qu'il contient donnant naissance à deux phases : de l'ammoniac et de l'azote moléculaire (environ 10 % de l'azote total). Ceci nous a amenés à déterminer l'azote par deux méthodes :

— par la méthode de Kjeldhal pour l'azote ammoniacal;

— par la méthode de Dumas pour l'azote total.

Compte tenu de la très grande réactivité du nitrure de calcium avec l'eau et l'oxygène, les produits peuvent contenir des traces de chaux. Nous avons évité ceci en effectuant un vide poussé dans l'enceinte réactionnelle avant admission de l'azote, et en utilisant de l'azote très pur obtenu par décomposition thermique sous vide d'azoture de sodium (3). Enfin toutes les manipulations des produits sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

L'ensemble de ces déterminations nous permet de proposer pour la phase mise en évidence au cours de la réaction du nitrure de calcium sur le fer, la formule dualistique $7Ca_3N_2$, $3FeN$.

Cette phase ternaire est la seule ainsi mise en évidence dans le système Ca_3N_2-Fe à partir de mélanges en proportions quelconques. Il subsiste toujours après réaction, soit du fer, soit du nitrure de calcium et des traces de fer en présence du nouveau composé.

L'étude radiocristallographique révèle une structure à faible symétrie, ce qui semble être le cas de la plupart des nitrures ternaires à base d'alcalino-terreux [(1), (4)].

Le spectre de diffraction obtenu par enregistrement photographique en montage Seeman-Bohlin ($K_\alpha Co$) peut être indexé à partir d'une maille

monoclinique de paramètres :

$$a = 6{,}2081\ \text{Å}, \quad b = 18{,}7425\ \text{Å}, \quad c = 6{,}1030\ \text{Å},$$
$$\alpha = 90, \quad \beta = 90, \quad \gamma = 95{,}1793.$$

La densité calculée pour cette maille (avec Z = 1) est $d = 2{,}93$. La densité mesurée est $2{,}95 \pm 0{,}05$.

Les propriétés de ce nitrure ternaire de calcium et de fer permettent de le classer parmi les nitrures ioniques. Néanmoins le fait qu'à l'hydrolyse une partie de l'azote lié au fer se dégage sous forme moléculaire

N°.	Intensité.	d_{exp}.	h k l.	d_{calc}.
1...........	f	6,103	0 0 1	6,103
2...........	F	4,037	1 $\bar{2}$ 1	4,037
3...........	ff	3,111	0 6 0	3,111
4...........	f	3,051	0 0 2	3,0515
5...........	m	3,017	2 $\bar{2}$ 0	3,017
6...........	m	2,698	2 1 1	2,697
7...........	m	2,657	1 $\bar{2}$ 2	2,655
8...........	FF	2,474	2 4 0	2,476
9...........	F	2,181	0 8 1	2,179
10...........	m	2,014	1 6 2	2,015
11...........	ff	1,937	2 7 0	1,935
12...........	m	1,922	2 4 2	1,923
13...........	ff	1,906	3 3 0	1,906
14...........	f	1,824	3 4 0	1,825
15...........	m	1,799	2 $\bar{9}$ 0	1,799
16...........	f	1,5257	0 0 4	1,5258
17...........	f	1,5223	2 $\bar{6}$ 3	1,5236
18...........	f	1,4850	4 $\bar{3}$ 1	1,4866
19...........	f	1,4550	2 9 2	1,4545
20...........	f	1,4060	2 $\bar{8}$ 3	1,4073
21...........	f	1,3445	2 $\bar{6}$ 3	1,3547

FF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; ff, très faible.

implique un caractère partiellement non-ionique des liaisons dans ce composé. Ce phénomène déjà rencontré par Fromont dans l'étude du nitrure ternaire de lithium et fer (2) nous a conduits à une étude des liaisons fer-azote dans ces composés, par spectrométrie Mössbauer, étude ayant confirmé le caractère partiellement non-ionique du fer dans ces nitrures ternaires.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) F. K. Patterson et R. Ward, *Inorganic Chemistry*, 5, 1966, p. 1312.
(2) M. Fromont, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 447.
(3) R. Streiff, *Thèse*, Nancy, 1967.
(4) Y. Laurent et J. Lang, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 103; J. David et J. Lang, *Ibid.*, 265, série C, 1967, p. 581.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés thermoélectriques du métaferrate de baryum* $BaFeO_{3-x}$. Note (*) de MM. **Charles Gleitzer** et **Michel Zanne**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le pouvoir thermoélectrique absolu du métaferrate de baryum $BaFeO_{3-x}$ a été mesuré, de 200 à 500°C, pour x compris entre 0,5 et 0,145, sur des poudres agglomérées et frittées. Les résultats obtenus cadrent bien avec une représentation linéaire en fonction du logarithme du rapport Fe^{3+}/Fe^{4+}, ce qui est conforme au modèle de conductivité par sauts avec, ici, un terme de transport très petit.

Le métaferrate IV de baryum est un composé qui présente une non-stœchiométrie très étendue puisque, selon les conditions, x peut varier de 0,5 à 0. L'étude radiocristallographique et thermodynamique permet de reconnaître trois phases :

(1) $0,475 < x < 0,5$ orthorhombique;

(2) $0,375 < x < 0,475$ quadratique;

(3) $x < 0,375$ hexagonale.

Les domaines biphasés sont étroits, en rapport avec la forme du système ternaire Ba-Fe-O. On a donc affaire à un composé de valence mixte qui doit présenter des propriétés électriques particulières. Mac Chesney ([1]), le premier, a mis en évidence que $BaFeO_{2,95}$ était un semi-conducteur de type *n* dont l'énergie d'activation était de 0,4 eV et le coefficient Seebeck de 75 µV/°C à 25°C.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier la variation du coefficient Seebeck en fonction de la teneur en fer tétravalent du produit afin de préciser le caractère non stœchiométrique.

La non-stœchiométrie de $BaFeO_{3-x}$ est fonction de la température et de la pression d'oxygène environnante [([2]), ([3])]. Nous avons tout d'abord oxydé $Ba_2Fe_2O_5$ dans un autoclave sous une pression de 150 atm d'oxygène à 500°C. La teneur en fer tétravalent est alors de l'ordre de 75 %. Puis la poudre est recuite 24 h à 905°C sous des pressions d'oxygène variables. On comprime ensuite le produit obtenu sous une pression de 12 t/cm².

On obtient un barreau parallélépipédique qui est fritté pendant 10 h à la température de préparation et sous la même pression d'oxygène. Les faces extrêmes des barreaux sont ensuite argentées sous vide.

Le barreau est placé dans un tube vertical et maintenu par deux pièces métalliques qui peuvent coulisser librement dans le tube afin que la pression qui s'exerce sur les faces du barreau soit toujours la même. La pièce inférieure comporte un petit four qui permet de créer un gradient de

température. L'ensemble de l'appareil est placé dans un four vertical. On peut donc ainsi faire varier la température de l'ensemble et le gradient de température. La différence de potentiel est mesurée par opposition à l'aide de deux plaques d'argent reliées à un potentiomètre « Meci ». Les

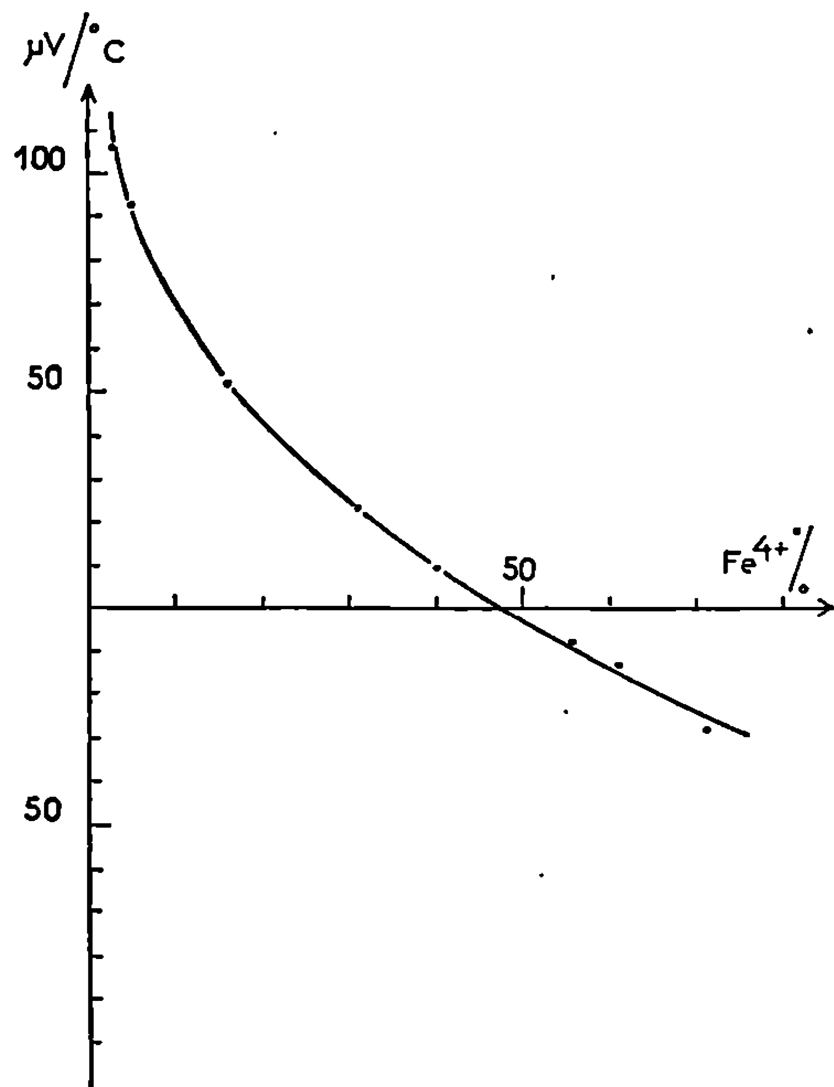


Fig. 1.

mesures sont faites en présence d'une atmosphère oxydante de manière à éviter toute dissociation chimique.

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la température sur l'effet Seebeck pour une même teneur en fer tétravalent. On remarque que dans le domaine 200-500°C, l'effet Seebeck est pratiquement indépendant de la température.

On peut en déduire que l'on se trouve dans un domaine de température où le nombre de porteurs est constant; il n'y a donc pas d'association avec les défauts.

Nous avons ensuite examiné la variation de l'effet Seebeck en fonction de la composition. Les résultats sont les suivants :

Fe^{IV} (%)	2,5	5,7	16	31	40	55	60	71
α_m (µV/°C)	108	95	53	26	12	— 6	—11	—26

Mais le coefficient Seebeck est ainsi mesuré par rapport à l'argent. Pour connaître le type de conductivité il est préférable de se ramener au coefficient Seebeck absolu. Nous avons pour cela utilisé la relation de Heikes (4) qui indique que

$$\theta_{ab\,(T)} = \theta_{a\,(T)} - \theta_{b\,(T)},$$

où θ_{ab}, coefficient Seebeck de *a* par rapport à *b*; θ_a et θ_b, coefficients Seebeck absolus des composés *a* et *b*.

Il fallait donc connaître le coefficient Seebeck absolu de l'argent. Les tables donnant le coefficient Seebeck absolu du platine, nous avons construit

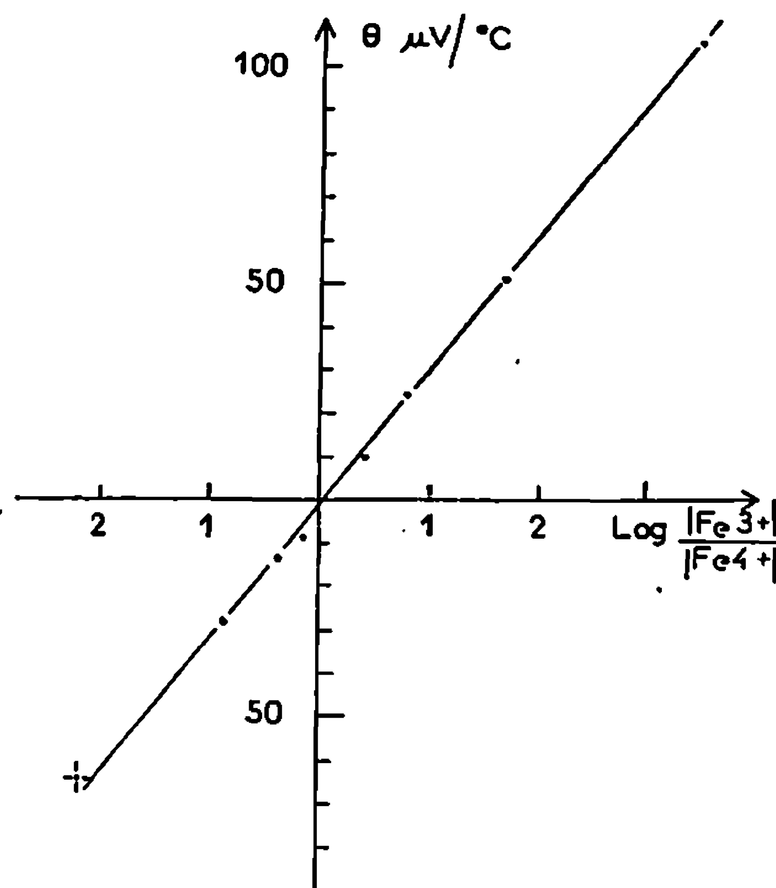


Fig. 2.

un couple Pt/Ag et nous avons mesuré la f. é. m. en fonction de la température. On a pu ainsi trouver θ_{Ag}. Il vient ensuite

$$\theta_{BaFeO_{3-x}} = \theta_{BaFeO_{3-x}/Ag} + \theta_{Ag}$$

et, dans le domaine de température considéré,

$$\theta_{BaFeO_{3-x}} = \theta_m - 2\,\mu V/^\circ C.$$

Les résultats obtenus sont ceux de la figure 1.

Dans le cas d'un semi-conducteur à bande étroite on doit avoir, d'après Heikes ([4]),

$$\theta = \frac{k}{e}\left(\frac{\Delta S r}{k} + \mathrm{Log}\,\frac{1-c}{c}\right),$$

où *c* est la concentration des porteurs, $\Delta S r$ est la variation d'entropie lors de la relaxation des charges autour du porteur, à la suite de son déplacement d'un site à un autre. En général, on désigne $\Delta S r/e$ par A que l'on appelle alors terme de transport.

C'est-à-dire, en ce qui concerne le ferrate de baryum,

$$\text{(I)} \qquad \theta = \frac{k}{e}\left[\mathrm{Log}\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{4+}}\right) + \frac{\Delta S r}{k}\right] = \frac{k}{e}\left[\mathrm{Log}\,\frac{1-2x}{2x} + \frac{\Delta S r}{k}\right].$$

Si l'on trace la courbe $\theta = f(\mathrm{Log}[Fe^{3+}/Fe^{4+}])$, on obtient une droite (*fig.* 2), ce qui confirme le degré d'oxydation 4 du fer et le mécanisme

de conductivité par sauts. Cependant, il faut signaler que la pente est bien inférieure à k/e.

On peut expliquer cette différence par la chute de température entre le barreau et les amenées de courants et entre les grains [8]. On pourrait aussi faire intervenir un phénomène d'association entre défauts car, dans ce cas, l'expression (I) doit être modifiée et la pente devient $k/2e$, mais on devrait alors observer une influence de la température, ce qui ne semble pas être le cas (au moins jusqu'à 500°C).

D'autre part, le terme de transport est petit, égal à 3.10^{-3} k/e, ce qui est à rapprocher des valeurs habituellement obtenues dans ce type de semi-conducteurs [6]. De plus, la relaxation du réseau autour du porteur est ici normalement petite du fait que les ions Ba^{++} relativement gros ne permettent pas une facile déformation du réseau. Enfin, il ne semble pas que les changements de phases affectent les propriétés thermoélectriques. Ceci est peut-être en rapport avec le fait que la composition chimique subit des modifications assez faibles d'une phase à l'autre.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) J. B. Mac Chesney, J. F. Potter, R. C. Sherwood et H. J. Williams, *J. Chim. Phys.*, 43, n° 9, 1965, p. 3317-3322.
(2) J. Aubry, Ch. Gleitzer et M. Zanne (à paraître).
(3) H. J. Van Hoock, *J. Phys. Chem.*, 68, n° 12, 1964, p. 3786-3789.
(4) Heikes et Ure, *Thermoelectricity*, Interscience Publishers, New-York, 1961.
(5) J. Aubry, Ch. Gleitzer et M. Zanne (à paraître).
(6) G. H. Jonker et S. Van Houten, *Halbleiterprobleme VI*, Herausgeben von F. Sauter Braunschweig, 1961, p. 136.
(7) Malinofsky et Kedesdy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 309.
(8) A. R. Hutson, in *Semiconductors*, Ed. Hannay, 1959, p. 546.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C. N. R. S., Service de Chimie minérale, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'ionisation du mélange* $POCl_3$-$SnCl_4$ *et son intérêt comme solvant minéral des chlorures de terres rares.* Note (*) de MM. **Franck Collier, Henri Dubost, Robert Kohlmuller** et **Gaston Raoult**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude détaillée a été faite de la conductivité d'un mélange de $POCl_3$ et de $SnCl_4$ en vue de la réalisation de solutions ionisées de chlorures de terres rares. D'autres composés sont étudiés. Ionisation et solubilité ne sont pas proportionnelles. Des mesures de fluorescence sont envisagées.

1. Introduction. — On connaît de nombreux solvants des sels de terres rares qu'ils soient minéraux ou organiques. Mais dans la plupart d'entre eux les ions Ln^{3+} sont faiblement fluorescents (sauf Gd^{3+}); en effet ces solvants contiennent des atomes légers tel que l'hydrogène qui favorisent des mécanismes de relaxation rapide non radiative importants [1]. Tous les solvants à forte constante diélectrique (exemple : H_2O; $\varepsilon = 82$ à 20°C) entrent dans cette catégorie.

La recherche de solutions très fluorescentes de sels de terres rares nous a conduits à étudier des solvants ionisés à atomes plus lourds. Mais parmi ceux-ci, seuls certains mélanges d'halogénures métalliques et d'oxyhalogénures sont liquides pour certaines concentrations à des températures voisines de 20°C, tel est le cas du mélange $POCl_3$-$SnCl_4$ qui apparaît comme un des plus intéressants. Il faut remarquer que des sels fondus tels que les chlorures alcalins même à l'état de mélanges eutectiques sont liquides à une température trop élevée pour permettre d'observer une fluorescence appréciable.

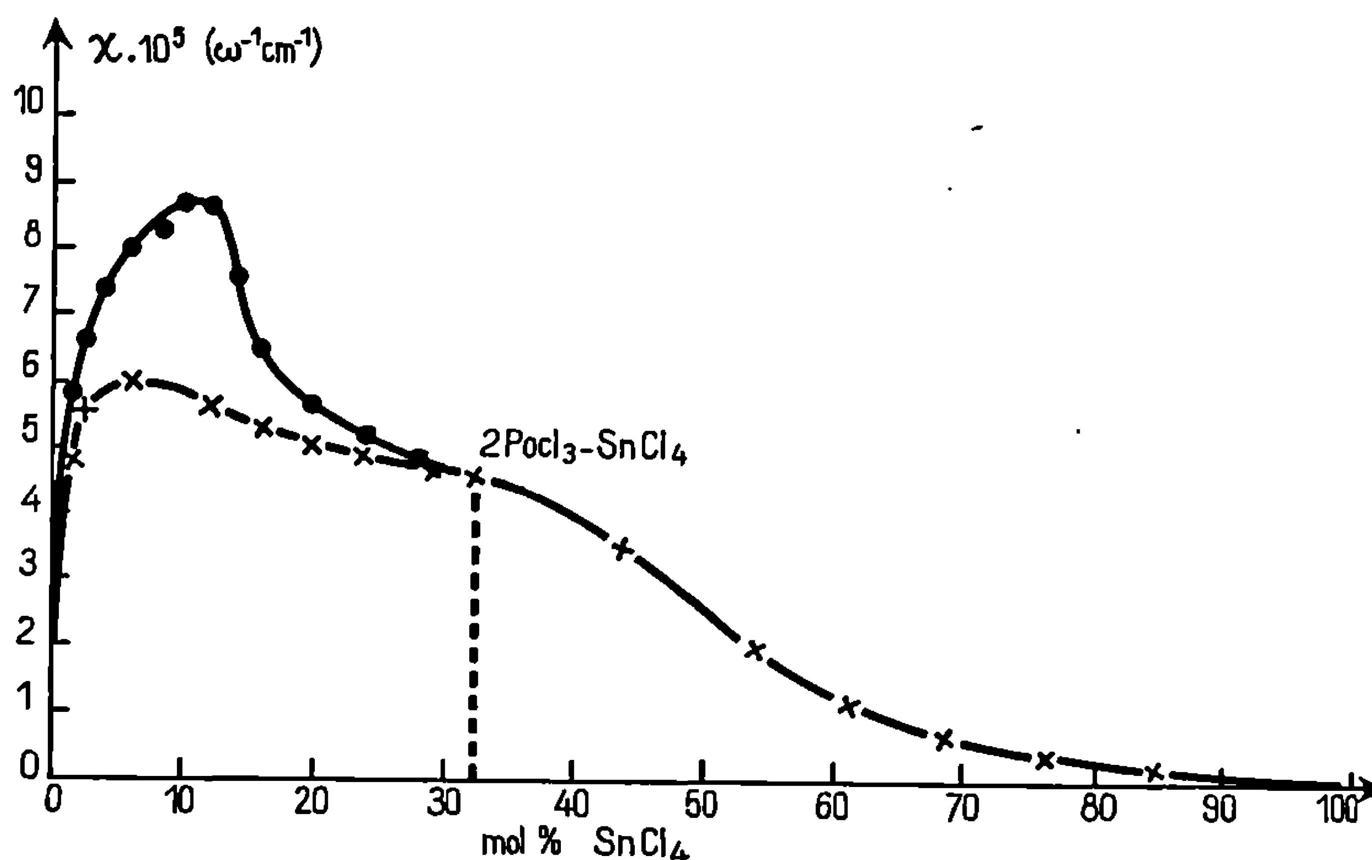
2. Le mélange $POCl_3$-$SnCl_4$. — Les oxychlorures donneurs de l'anion Cl^- tel que $POCl_3$ et les chlorures accepteurs de Cl^- tel que $SnCl_4$ peu ionisés séparément forment des mélanges partiellement ionisés [2].

L'analyse thermique du mélange de ces deux corps [3] montre l'existence d'un composé défini $2\,POCl_3.SnCl_4$ fondant avec congruence à 54,5°C (un ensemencement est toujours nécessaire sinon la surfusion peut subsister très longtemps à 20°C). Notons que les points de fusion de $POCl_3$ et $SnCl_4$ sont respectivement de 1° et — 30°C.

A. Étude conductimétrique du système $POCl_3$-$SnCl_4$. — *a. Dispositif expérimental.* — Pour être toujours à l'état liquide nous avons opéré à 60°C dans une cellule Tacussel à jacquette thermostatique avec des électrodes de platine pouvant résister à ce liquide très corrosif. La fréquence utilisée était de 1000 Hz. Les mesures ont été faites avec une précision de 4 % et une bonne reproductibilité à l'aide d'un pont d'impédances « Métrix ».

b. Résultats. — Les deux corps en jeu : $POCl_3$ et $SnCl_4$ montrent séparément une très faible conductivité, respectivement : $1{,}6.10^{-6}$ et $10^{-8}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$. On notera sur la figure 1 la très grande élévation de conduc-

tivité qui atteint un maximum de $6.10^{-5}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour une concentration en $SnCl_4$ d'environ 6 % en moles. Cependant la dissolution du composé 2 $POCl_3.SnCl_4$ dans $POCl_3$ fait apparaître un maximum de conductivité beaucoup plus accentué : $9.10^{-5}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour 11 % de $SnCl_4$, soit 28 % en moles du composé 2 $POCl_3.SnCl_4$. Ce résultat confirme et complète ceux de Gutmann [2] en ce qui concerne ce mélange.



Conductivité spécifique à 60°C :
de $SnCl_4$ dans $POCl_3$ (× ×), du composé $2POCl_3\ SnCl_4$ dans $POCl_3$ (••).

c. Interprétation. — Ces résultats indiquent une ionisation partielle du composé 2 $POCl_3.SnCl_4$ à l'état liquide suivant l'équation :



$$2\,POCl_3 + SnCl_4 \rightleftharpoons 2\,POCl_2^+ + SnCl_6^{=}.$$

Le maximum de conductivité traduisant une dissociation ionique du composé dans $POCl_3$ qui a une constante diélectrique : $\varepsilon = 13{,}9$ à 20°C relativement beaucoup plus élevée que celle de $SnCl_4$; $\varepsilon = 2{,}9$ à 20°C. Enfin la croissance linéaire pour les faibles concentrations peut s'expliquer par une dissociation ionique pratiquement totale du composé. Nous verrons dans le paragraphe suivant une confirmation de cette hypothèse.

Le maximum beaucoup plus accentué obtenu par dissolution du composé dans $POCl_3$ est difficilement explicable. A titre d'hypothèse il pourrait indiquer une difficulté de formation du composé en présence d'un excès de $POCl_3$, ou encore la présence d'un composé intermédiaire comportant une proportion plus grande de $POCl_3$. Ce mélange étant, semble-t-il, plus intéressant, nous l'utiliserons de préférence pour les dissolutions.

B. Dissolution des chlorures de terres rares : $LnCl_3$ dans le mélange $POCl_3$-2 $POCl_3.SnCl_4$. — Nos essais ont porté sur les chlorures de néodyme, europium, terbium, praséodyme.

a. Dispositif expérimental. — Les chlorures ont été maniés en milieu anhydre dans une boîte à gants. La dissolution se fait dans une étuve à une température constante s'étageant suivant les chlorures de 25 à 60°C.

b. Résultats expérimentaux. — Nous obtenons des solutions liquides à température ambiante présentant la couleur caractéristique de l'ion, le solvant étant constitué de 0 à 15 % de composé (soit 6 % de $SnCl_4$). La concentration en $LnCl_3$ peut atteindre la valeur suivante : 0,8 N à saturation, les solutions devenant se plus en plus visqueuses avec la concentration. En se plaçant au maximum d'ionisation on atteint à 70°C la saturation pour une concentration supérieure à N, mais au refroidissement (à 20°C) nous assistons à une véritable vitrification de la solution.

Il faut noter l'important abaissement cryoscopique de la température de fusion de la solution de $LnCl_3$ permettant d'avoir des solutions liquides (visqueuses et à 0,7 N) pour 20 % de composé, pourcentage entraînant la cristallisation d'une importante quantité du solvant.

c. Discussion des résultats. — Les chlorures de terres rares présentent un caractère ionique très marqué par exemple pour Eu^{3+} : le rapport des rayons ioniques est

$$\frac{R_{Eu^{3+}}}{R_{Cl^-}} = \frac{1,13}{1,81} = 0,625 \qquad \text{alors que} \quad \frac{R_{Na^+}}{R_{Cl^-}} = 0,540.$$

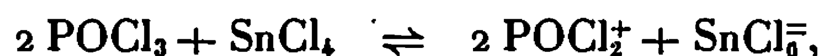
La dissolution n'est pas due à la constante diélectrique du solvant (relativement faible) comme le prouve la faible concentration obtenue en $LnCl_3$ dans $POCl_3$ pur (dé l'ordre de N/100).

Les fortes concentrations réalisées ne peuvent s'expliquer que par des réactions ioniques avec les cations du solvant du type



$$LnCl_3 + 3\,POCl_2^+ \rightleftharpoons Ln^{3+} + 3\,POCl_3,$$

or nous avons



$$2\,POCl_3 + SnCl_4 \rightleftharpoons 2\,POCl_2^+ + SnCl_6^{=},$$

soit au total :



$$3\,SnCl_4 + 2\,LnCl_3 \rightleftharpoons 3\,SnCl_6^{=} + 2\,Ln^{3+}.$$

Si l'on admettait que la réaction est totale (ionisation complète du composé dans $POCl_3$) nous aurions $[SnCl_4] = 2/3\,[LnCl_3]$ à saturation.

Calculons le pourcentage de $SnCl_4$ en moles % qu'il faudrait pour avoir une concentration normale de $LnCl_3$: soit $[LnCl_3] = 1$ mole/l, il faut donc au moins $[SnCl_4] = 2/3$ mole/l de solution totale, soit 6 % en moles. Pourcentage avec lequel la solution était saturée à environ 0,8 N, ceci prouvant une ionisation à environ 80 %. Cependant l'imprécision très importante que nous avons sur la composition du solvant en fin de dissolution par suite de l'évaporation d'une certaine quantité de produit ne nous permet pas de faire la courbe exacte des concentrations à saturation en

fonction du pourcentage en moles du composé 2 $POCl_3$. $SnCl_4$ (ou $SnCl_4$) dans $POCl_3$. Mais l'allure générale de cette courbe suit celle de χ, donc celle de l'ionisation de la solution, apportant une preuve supplémentaire à la thèse d'une dissolution du type ionique.

d. Propriétés spectroscopiques. — Le mélange $POCl_3$-2$POCl_3$. $SnCl_4$ est transparent de 3 500 Å jusqu'au proche infrarouge, les fluorescences observées sont très fortes. En particulier, la fluorescence de Nd^{3+} montre une raie très intense à 1,06 μ alors que cette raie est inobservable dans l'eau.

Une étude complète des propriétés optiques de ces solutions doit être publiée ultérieurement.

3. Généralisation et conclusion. — Nous avons entrepris également l'étude des solvants analogues : mélanges de chlorures métalliques et d'oxychlorures tel que $POCl_3$-$TiCl_4$ et $SOCl_2$-$SbCl_5$, présentant des composés à point de fusion congruent. Des dissolutions importantes de chlorures de terres rares ont été obtenues avec certains d'entre eux. Ceci montre qu'il est nécessaire d'avoir un composé partiellement ionisé pour avoir une grande solubilité mais non suffisant. Par exemple, la présence d'ions Cl^- libres dans le mélange risque de contrarier la dissolution.

Cependant, il est certain que cette catégorie de solvants minéraux à atomes lourds ouvre un vaste champ d'étude pour les lasers à liquides minéraux dopés aux terres rares dont nous avons entrepris la réalisation.

(*) Séance du 4 novembre 1968.

(1) J. L. Kropp et Windsor, *J. Chem. Phgs.*, 42, 1965, p. 1599.

(2) V. Gutmann, *Z. anorg. allgem. Dtsch.*, 269, 1952, p. 279.

(3) J. C. Sheldon et Tyree, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4775 et 81, 1959, p. 2290.

Ouvrage général : G. Charlot et B. Trémillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(*Laboratoires de Chimie minérale et de Radioélectricité,*
17, *rue Paul-Collomp* et 34, *avenue Carnot,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et identification du thioborate de mercure* $Hg_2B_2S_5$. Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso**, présentée par M. Georges Champetier.

Le thioborate de mercure $Hg_2B_2S_5$ est préparé en tube scellé entre 500 et 700°C, par synthèse directe à partir des trois éléments. Le composé est identifié par voie chimique et radiocristallographique.

Depuis quelques années, un certain nombre de composés ternaires bore-soufre-métal ont été préparés et identifiés. Ces composés sont de deux types : les thioborates, combinaisons salines de sulfures métalliques et de sulfure de bore B_2S_3, et les sulfoborures comme CuBS et AgBS [1]. Parmi les thioborates on peut citer ceux que donnent les métaux alcalins [[2], [3], [4]] et le plomb [5], les premiers sont très nombreux alors que le plomb ne donne que le composé $Pb_2B_2S_5$.

Préparation. — Les préparations sont effectuées à partir de soufre RP, de mercure titrant 99,99 % et de bore rhomboédrique α dont la pureté est supérieure à 99,3 %. Le soufre est broyé en présence du mercure de manière à former du sulfure, puis après avoir rajouté le bore, le mélange est homogénéisé. La masse réactionnelle est placée dans une ampoule de silice qui est scellée sous vide.

La réaction se fait à 700°C pendant 4 jours. Elle est suivie d'un recuit à 350°C destiné à améliorer la cristallisation.

Un certain nombre de nos essais ont été réalisés avec des proportions différentes de produits de départ. Pour un rapport moléculaire HgS/B_2S_3 égal ou supérieur à 2, on retrouve à côté d'une phase nouvelle des cristaux grenats de sulfure de mercure (on note aussi, lorsque le recuit n'est pas suffisant, la présence de mercure à l'état libre).

Pour un rapport moléculaire égal ou inférieur à l'unité, la phase nouvelle qui se présente sous l'aspect de cristaux noirs, apparaît en même temps qu'une couche de sulfure de bore très facilement hydrolysable. Il est probable qu'à partir d'une certaine température, le composé se dissocie pour donner du sulfure de mercure, du sulfure de bore et aussi du soufre et du mercure, c'est pourquoi il est nécessaire d'opérer en présence d'un excès de B_2S_3.

Le produit obtenu est broyé et traité par une solution étendue d'acide acétique, puis il est lavé au sulfure de carbone. Il se présente alors sous la forme d'une poudre brune.

ANALYSE CHIMIQUE. — Pour le dosage on procède à une attaque par l'acide nitrique concentré à l'ébullition, suivie d'une addition d'eau oxygénée à 110 volumes. Le bore transformé en acide borique est séparé par entraînement, sous forme d'ester méthylborique [(6), (7)] qui est recueilli dans de la soude. L'acide glycéroborique est titré par acidimétrie.

Le soufre et le mercure sont dosés dans le résidu de la distillation. Le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryum. Le pourcentage de mercure est déterminé par électrolyse sur électrode en or.

Les données analytiques qui sont reportées dans le tableau I permettent d'attribuer au composé la formule $Hg_2B_2S_5$.

TABLEAU I.

	Exp.	Théor.
Hg (%)	68,5	68,80
B (%)	3,5	3,70
S (%)	27,4	27,49

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les résultats obtenus sur les diagrammes de poudre, pour un rayonnement K_α du cuivre sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

d (Å).	Int.	*d* (Å).	Int.
3,52	M	2,04	M
3,39	F	1,93	F
3,01	TF	1,87	f
2,79	M	1,80	tf
2,60	M	1,75	M
2,30	f	1,67	M
2,26	M	1,61	f
2,19	tf	1,30	f
2,10	f	1,26	f

PROPRIÉTÉS. — Le composé $Hg_2B_2S_5$ est attaqué par les acides et les bases. Il est décomposé par la vapeur d'eau et soluble dans les solutions d'iodure de potassium et de sulfure de sodium.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) J. FLAHAUT, L. DOMANGE et J. KAMSU KOM, *Comptes rendus*, 254, 1963, p. 299.
(2) P. HAGENMULLER et F. CHOPIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5578.
(3) F. CHOPIN et A. HARDY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 142.
(4) F. CHOPIN, *Thèse de doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1966.
(5) P. HAGENMULLER, F. CHOPIN et B. CASTAGNA, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 418.
(6) ANDRIEUX, *Ann. Chim.*, 12, 1929, p. 435.
(7) J. KAMSU KOM, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 180.

(*Faculté des Sciences de Luminy, Laboratoire de Chimie P. C., route de Cassis,* 13-*Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparative des molybdites de lanthanides.* Note (*) de M. **Philippe-Henri Hubert**, présentée par M. Georges Champetier.

Les types de composés apparaissant dans les systèmes Ln-Mo-O pour différents rapports Mo/Ln et divers degrés d'oxydation du molybdène comprennent essentiellement les phases suivantes : *a.* bronzes cubiques $Ln_3Mo_2O_{10}$ (du La au Tb), $LnMoO_4$ (du La au Tb sauf Eu), $Ln_2Mo_2O_7$ (du La au Gd sauf Eu); *b.* la phase Ln_2MoO_6 de structure analogue à Y_2MoO_5 (du Sm au Lu). L'europium manifeste un comportement très particulier.

Dans une Note précédente [1], nous avions donné quelques précisions sur les molybdites de lanthane. Ayant poursuivi l'examen des produits de réaction de l'oxyde MoO_2 sur les différents oxydes lanthanidiques Ln_2O_3 à 1200 ou 1300°C, sous vide, nous résumerons brièvement les résultats de cette étude qui fait ressortir les différences de comportement des divers lanthanides à ce point de vue.

Système Ce-Mo-O. — On a préparé l'oxyde Ce_2O_3 en réduisant à 1350°C pendant 24 h le bioxyde CeO_2 par de l'hydrogène très pur et sec. Les différents molybdites de cérium ont été ensuite obtenus en chauffant les deux oxydes Ce_2O_3 et MoO_2 à 1200°C sous vide. Les phases $Ce_2Mo_2O_7$, $CeMoO_4$, $Ce_3Mo_2O_{10}$ et $Ce_3Mo_2O_9$ sont toutes cubiques faces centrées comme dans le cas du lanthane. Nous constatons, en outre, que les phases $Ce_2MoO_{5,5}$ et Ce_2MoO_5 sont également cubiques, ce qui prouve que le domaine des bronzes cubiques est nettement plus étendu pour le cérium que pour le lanthane.

Systèmes Pr-Mo-O et Nd-Mo-O. — Les molybdites se forment pour les domaines de composition correspondant à Mo/Ln compris entre 0,40 et 1 dans le cas du praséodyme et entre 0,43 et 1 dans le cas du néodyme. Le domaine des bronzes cubiques pour ces deux systèmes apparaît très voisin de celui des molybdites de lanthane; $Pr_2Mo_2O_7$ et $Nd_2Mo_2O_7$ en particulier ayant un réseau cubique faces centrées avec des raies faibles supplémentaires caractérisant probablement une structure pyrochlore. Les phases Pr_2MoO_5 et Nd_2MoO_5 ont des structures très semblables, différentes de La_2MoO_5 et non cubiques (différence avec Ce_2MoO_5).

Systèmes Sm-Mo-O et Gd-Mo-O. — Le domaine des molybdites correspond ici aux rapports Mo/Ln compris entre 0,5 et 1. Les phases Sm_2MoO_5 et Gd_2MoO_5 présentent cette fois les mêmes clichés X que Y_2MoO_5 décrite dans une Note antérieure [2].

Le domaine des bronzes cubiques pour ces deux systèmes est moins étendu que pour les molybdites des premiers lanthanides; si, en effet, les phases $Ln_2Mo_2O_7$, $LnMoO_4$ et $Ln_3Mo_2O_{10}$ sont encore cubiques, la structure de $Ln_3Mo_2O_9$ est plus difficile à interpréter.

SYSTÈME Eu-Mo-O. — Bien que situé entre le samarium et le gadolinium, le comportement de l'europium apparaît très particulier en ce qui concerne la formation des molybdites.

On retrouve d'abord dans ce système une phase Eu_2MoO_5 de même structure que Y_2MoO_5. Pour les compositions voisines de $Eu_3Mo_2O_{10}$ on observe encore des bronzes cubiques faces centrées mais le domaine de ceux-ci est alors très réduit. Les phases $Eu_2Mo_2O_7$, $EuMoO_4$ ont, en effet, une structure différente (vraisemblablement quadratique) dont rend compte le tableau I relatif à $EuMoO_4$. Nous avons, en outre, constaté qu'un trimolybdite $Eu_2Mo_3O_9$ (Eu_2O_3, $3MoO_2$) donnait lieu à un spectre très semblable.

Enfin pour des compositions telles que $Eu_3Mo_2O_9$ ou intermédiaires entre $Eu_3Mo_2O_{10}$ et $EuMoO_4$ on observe un mélange de phases quadratique et cubique.

TABLEAU I.

Distances réticulaires de $EuMoO_4$.

d(Å).	Intensité.	d(Å).	Intensité.	d(Å).	Intensité.
3,23......	TF	1,654......	F	1,210......	f
3,020.....	f	1,624......	fm	1,1865.....	f
2,704.....	fm	1,506......	ttf	1,152......	f
2,396.....	tf	1,353......	f	1,123......	mf
2,186.....	ttf	1,322......	f	1,0785.....	f
2,078.....	ttf	1,304......	m	1,049......	mf
2,015.....	F	1,2815.....	ttf	1,007......	f
1,921.....	fm	1,250......	f	0,986......	mf
1,789.....	m	1,239......	f	0,943......	mf
				0,9145.....	mf

SYSTÈMES COMPORTANT LES LANTHANIDES LOURDS (Tb AU Lu). — Par les phases $Tb_3Mo_2O_{10}$ et $TbMoO_4$ cubiques faces centrées, le terbium se rapproche plus du samarium et du gadolinium que de l'europium, mais le domaine des bronzes cubiques est devenu très limité ($Tb_2Mo_2O_7$ et $Tb_3Mo_2O_9$ ne sont plus cubiques).

A partir du dysprosium nous n'avons plus observé de molybdite présentant le spectre d'une phase cubique pure. Nous avons pu encore retrouver, du dysprosium au lutécium, les composés Ln_2MoO_5 de structure identique à Y_2MoO_5, mais les autres molybdites correspondant aux degrés d'oxydation du molybdène compris entre $+4$ et $+6$ ont des structures très complexes.

PARAMÈTRES DES RÉSEAUX CUBIQUES. — Nous réservant de revenir ultérieurement sur les structures des bronzes cubiques, nous avons rassemblé, à titre indicatif, sur le tableau II les paramètres a que nous avons déterminés pour les phases cubiques $Ln_3Mo_2O_{10}$.

TABLEAU II.

Ln....	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.	Gd.	Tb.
a.......	5,63	5,60	5,57	5,54	5,45	5,40	5,15	5,36

On remarquera la valeur particulièrement faible de la maille du molybdite de gadolinium, à rapprocher du comportement de cet élément habituellement différent de ses voisins.

(*) Séance du 25 novembre 1968.
(1) PH.-H. HUBERT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1600.
(2) PH.-H. HUBERT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2238.

(*Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'iodure de méthylmagnésium sur quelques sels de pyrylium et traitement théorique par la méthode LCAO-MO simple.*

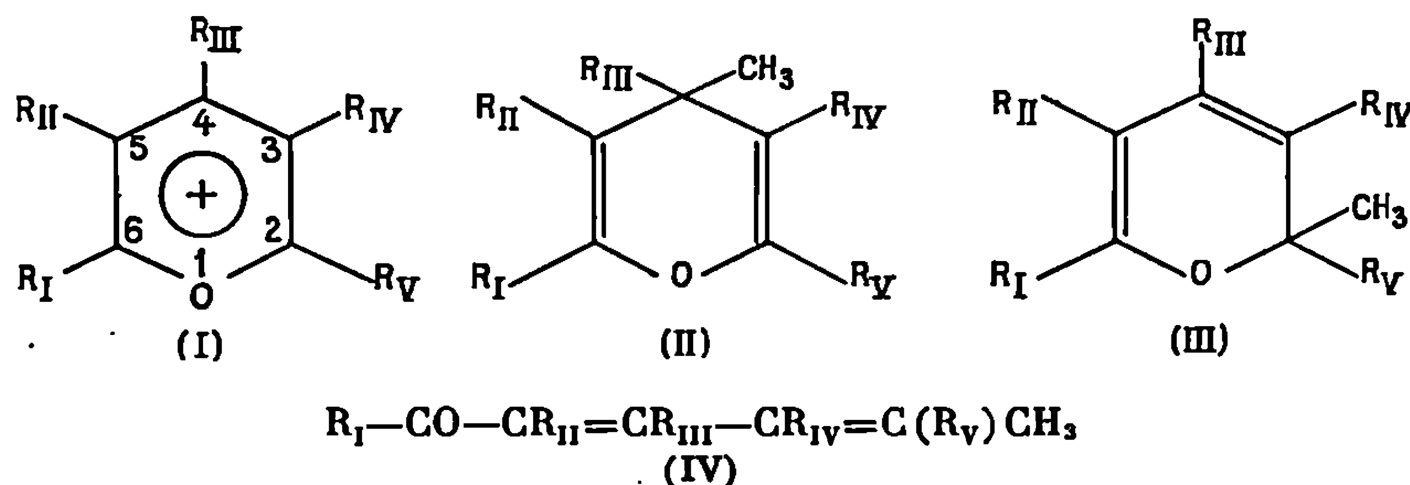
Note (*) de MM. CLAUDE DECORET et JEAN ROYER, présentée par M. Louis de Broglie.

L'iodure de méthylmagnésium réagit différemment avec les sels de pyrylium suivant la nature et la position des substituants portés par le cation pyrylium. Dans un nombre restreint de cas l'étude de la réactivité de ces sels suivant la méthode de Hückel est en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons signalé précédemment [(1), (2)] que l'action des composés organomagnésiens mixtes sur les sels de pyrylium conduit à des composés pyranniques.

En vue d'étudier l'influence des substituants portés par le cation pyrylium (I) sur le cours de la réaction nous avons engagé plusieurs perchlorates de pyrylium avec l'iodure de méthylmagnésium.

Les produits de la réaction peuvent être suivant les cas des 4 H-pyrannes du type (II), des 2 H-pyrannes (III) et des cétones diéthyléniques (IV) provenant d'une ouverture du cycle α-pyrannique (3).



$R_I{-}CO{-}CR_{II}{=}CR_{III}{-}CR_{IV}{=}C(R_V)CH_3$
(IV)

Les résultats (rendements molaires) sont exprimés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	(I)							
	R_I.	R_{II}.	R_{III}.	R_{IV}.	R_V.	(II).	(III).	(IV).
a.....	CH_3	H	CH_3	H	CH_3	–	70	–
b.....	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	–	92	–
c.....	CH_3	H	H	H	CH_3	16	1,6	36
d.....	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3	40	38	–
e.....	C_6H_5	H	CH_3	H	C_6H_5	Aucune réaction		
f.....	C_6H_5	H	CH_3	H	CH_3	–	80	–
g.....	CH_3	H	C_6H_5	H	CH_3	–	70	–

Le perchlorate de diméthyl-2.6 pyrylium (I c) non décrit dans la littérature a été obtenu par diacétylation du perchlorate d'acétylium.

L'établissement des structures des produits obtenus, ainsi que la stéréochimie de la diénone (IV c), seront donnés ultérieurement.

En vue d'interpréter ces faits expérimentaux, nous avons établi suivant la méthode de Hückel, les diagrammes moléculaires des sels de pyrylium.

Les paramètres usuels h_r et k_{rs} relatifs aux intégrales coulombiennes α_r et β_{rs} des hétéroatomes sont ceux recommandés par Streitwieser ([4]), le groupe méthyle étant traité suivant le modèle hétéroatomique. Ce traitement n'est pas entièrement satisfaisant mais il permet de compléter l'étude faite par Rentia et coll. ([5]) en l'étendant aux perchlorates de diméthyl-2.6 pyrylium (I*c*) et de tétraméthyl-2.3.5.6 pyrylium (I*d*) et en introduisant les superdélocalisabilités nucléophiles $(\mathrm{SDN})_r$ [([6]), ([7]), ([8])]. Ces indices sont définis de la façon suivante :

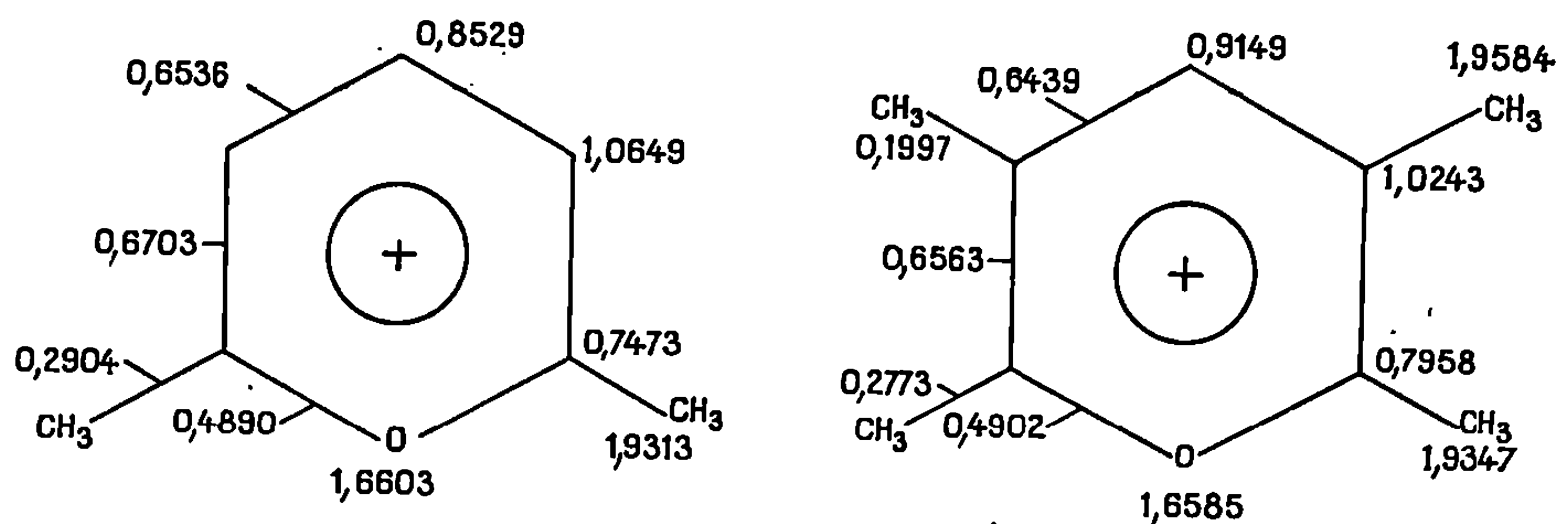
$$\mathrm{SDN}_r = \frac{2\sum_i c_{ir}}{|m_i|},$$

$\sum_i$ indique une sommation sur toutes les orbitales moléculaires i vacantes dans l'état fondamental; c_{ir}, coefficient du développement de l'orbitale moléculaire en fonction des orbitales atomiques r; m_i, nombre sans dimension intervenant dans l'expression des niveaux énergétiques.

Ces grandeurs permettent de comparer entre elles la réactivité chimique des différentes positions d'une molécule vis-à-vis d'un même agent nucléophile, la plus forte valeur de cet indice correspond à la plus grande réactivité.

TABLEAU II.

Diagramme moléculaire des ions de diméthyl-2.6 pyrylium (I *c*) *et de tétraméthyl-2.3.5.6 pyrylium* (I *d*).



Si les SDN permettent d'expliquer les attaques préférentielles en α pour les perchlorates de triméthyl-2.4.6 pyrylium (I*a*) et de diméthyl-2.6 phényl-4 pyrylium (I*g*) et en position 2 pour le perchlorate de tétra-

TABLEAU III.

Comparaison avec les résultats expérimentaux des charges et des superdélocalisabilités des positions 2, 4 et 6 des cations pyrylium (I).

Composés.	Densités de charge en 2.	Densités de charge en 4.	Densités de charge en 6.	SDN en 2.	SDN en 4.	SDN en 6.	Réactivité observée.
(I *a*)...	0,7552	0,8260	0,7552	1,3196	1,2565	1,3196	Attaque en α
(I *b*)...	0,7872	0,8525	0,7730	1,2918	1,2159	1,2773	Attaque en 2 uniquement
(I *c*)...	0,7473	0,8529	0,7473	1,3833	1,3666	1,3833	Attaque équivalente en α et γ
(I *d*)...	0,7958	0,9149	0,7958	1,3138	1,2506	1,3138	–
(I *e*)...	0,8034	0,8285	0,8034	1,4742	1,4281	1,4742	Aucune action
(I *f*)...	0,7457	0,8271	0,8124	1,3785	1,3339	1,3973	Attaque uniquement en 2
(I *g*)...	0,7561	0,8689	0,7561	1,3971	1,3243	1,3971	Attaque en α

méthyl-2.3.4.6 pyrylium (I*b*) elles ne rendent pas compte dans les autres cas des faits expérimentaux.

Nous poursuivrons cette étude expérimentale et théorique de la réactivité des sels de pyrylium et sur l'éventuelle existence d'une forme ouverte du cation pyrylium.

(*) Séance du 21 octobre 1968.

(1) J. ROYER et J. DREUX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5895.
(2) J. ROYER et J. DREUX, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 927.
(3) A. T. BALABAN, G. MIHAI et C. D. NENITZESCU, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 257.
(4) A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley and Sons, New York, 1962, p. 135.
(5) C. C. RENTIA, A. T. BALABAN et Z. SIMON, *Revue Roumaine de Chimie*, 11, 1966, p. 1193.
(6) K. FUKUI, T. YONEZAWA et C. NAGATA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 27, nº 7, 1954, p. 423.
(7) K. FUKUI, T. YONEZAWA et C. NAGATA, *J. Chem. Phys.*, 26, nº 4, 1957, p. 831.
(8) K. FUKUI, T. YONEZAWA et C. NAGATA, *J. Chem. Phys.*, 27, nº 6, 1957, p. 1247.

(Laboratoire de Mécanique ondulatoire appliquée et École Supérieure de Chimie industrielle, Laboratoire de Synthèse organique, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation du pentène-2 olide-4 et la synthèse de deux γ-lactones β-chlorées.* Note (*) de Mlle **Suzanne Ducher** et M. **André Michet**, présentée par M. Georges Champetier.

Soumis à l'action de chlorure d'hydrogène, le pentène-2 olide-4, comme son homologue inférieur, le butène-2 olide-4 [1], ne donne pas lieu à réaction d'ouverture du cycle. Les deux isomères, *cis* et *trans*, du chloro-3 pentanolide-4 sont obtenus à côté de pentène-3 olide-4.

A. Préparation du pentène-2 olide-4. — La méthode est celle de Thiele, Tischbein, Lossow [2].

Dans un ballon à trois cols munis d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on chauffe à reflux en maintenant une agitation énergique, 30 g de pentène-2 olide-4 dans 50 ml d'éther anhydre tout en ajoutant 5 ml de $N(Et)_3$, dans 10 ml d'éther anhydre. La réaction dure environ 4 h. Il est possible de suivre l'isomérisation en chromatographie analytique.

Par rectification, on isole le produit attendu : $É_{8,5}$ 84°; n_D^{23} 1,4534; d_4^{23} 1,087. Litt. [2].

Son spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :

5,60 μ, 5,65 μ : >C=O; 6,23 μ : >C=C< (lactone éthylénique conjuguée).

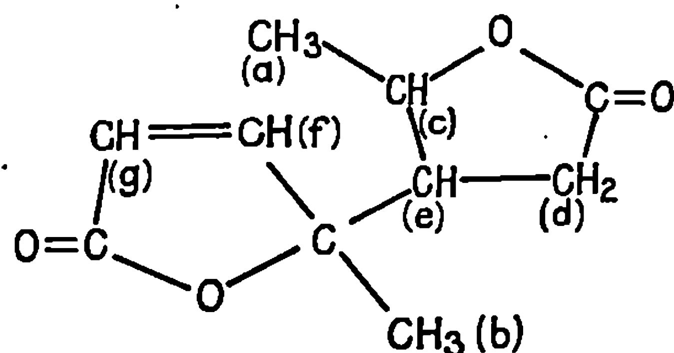
Le spectre de résonance magnétique nucléaire réalisé dans CCl_4 présente les signaux suivants : $1,43.10^{-6}$, doublet du méthyle (J = 6,84 c/s); $5,10.10^{-6}$, multiplet du proton en 4; $5,99.10^{-6}$, quadruplet du proton en 3 ($J_{3,4}$ = 1,52 c/s); $7,55.10^{-6}$ quadruplet du proton en 2 ($J_{2,3}$ = 4,92 c/s; $J_{2,4}$ = 1,93 c/s).

Dans les résidus de rectification, s'isole le dimère du pentène-2 olide-4 déjà obtenu par Lukes [3] et Hornfeld [4] : F 81,5-82° ($CH_3COOC_2H_5$).

Son spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :

5,63 μ, 5,72 μ : >C=O; 6,23 μ : >C=C<.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente les signaux suivants dans $CDCl_3$:



$1,39.10^{-6}$, doublet des protons *a* (J_{ac} = 6,24 c/s); $1,52.10^{-6}$, singulet des protons *b*; 2,35 à $2,95.10^{-6}$, multiplet des protons *d* et *e*; $4,29.10^{-6}$, multi-

plet des protons *c*; $6,14.10^{-6}$, doublet du proton *g* et $7,41.10^{-6}$, doublet du proton *f* ($J_{fg} = 5,66$ c/s).

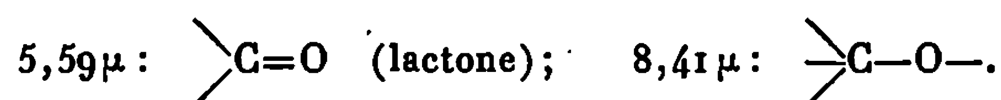
B. Action de chlorure d'hydrogène sur le pentène-2 olide-4. — Les conditions opératoires sont identiques à celles décrites dans ([1]).

Par rectification, on isole le pentène-3 olide-4, isomère du produit de départ : $É_{11}$ 54,5-55°; n_D^{22} 1,4463; d_4^{22} 1,094. Litt. ([2]).

Les deux isomères *cis* et *trans* faible du chloro-3 pentanolide-4 sont séparés par chromatographie préparative au moyen d'une colonne « DOW 710 » silicone dans des fractions $É_{13}$ 105-130°, qui contiennent du chlore (environ 24 %), pour 26,4 % d'un olide chloré.

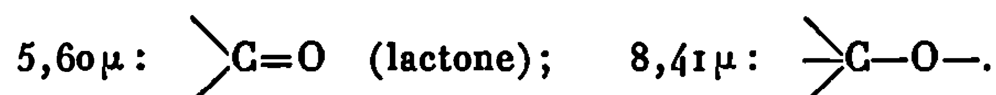
Chloro-3 pentanolide-4 *cis* : n_D^{19} 1,4614; d_4^{19} 1,241. R. M. théor. pour $C_5H_7ClO_2$: 29,76; mes. : 29,61.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :

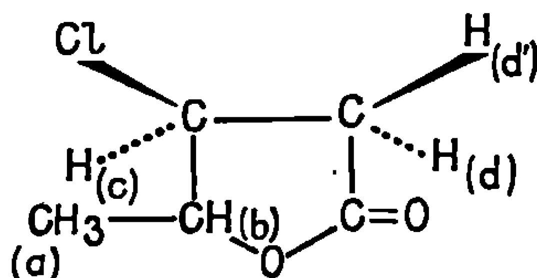


Chloro-3 pentanolide-4 *trans* : $n_D^{18,5}$ 1,4619; $d_4^{18,5}$ 1,223. R. M. théor. pour $C_5H_7ClO_2$: 29,76; mes. : 30,24.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :



Spectres de résonance magnétique nucléaire des deux isomères, dans $CDCl_3$:



Déplacements chimiques (10^{-6}).

	Proton *a*.	Proton *b*.	Proton *c*.	Protons *d, d'*.
Cis	Doublet 1,46	Octuplet 4,66	Octuplet 4,23	Octuplet 2,95
Trans	Doublet 1,51	Multiplet 4,70	Multiplet 4,65	Octuplet 2,98

Constantes de couplage (c/s).

	ab.	*bc*.	*cd*.	*cd'*.	*dd'*.
Cis	6,4	4,6	6,8	6,0	—18,0
Trans	6,0	3,8	5,1	1,6	—17,9

Les valeurs des différentes caractéristiques spectrales trouvées pour chacun des deux diastéréoisomères sont en assez bon accord avec les travaux récents de Savostianoff et Pfau (5). Le composé *trans* doit posséder un atome de chlore en position axiale et des hydrogènes *trans* di-équatoriaux à l'inverse de son isomère *cis*.

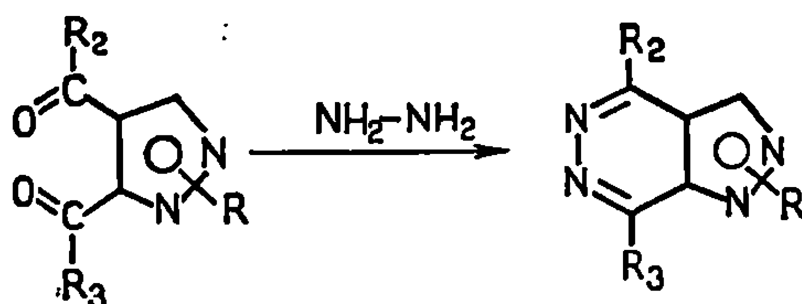
(*) Séance du 13 novembre 1968.
(1) S. DUCHER et A. MICHET, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 597.
(2) J. THIELE, R. TISCHBEIN et E. LOSSOW, *Ann.*, 319, 1901, p. 180.
(3) R. LUKES, J. NEMEC et J. JARY, *Coll. czech. chem. Comm.*, 29, 1964, p. 1663.
(4) A. B. HORNFELDT, *Chem. abstr.*, 69, 1968, p. 51498.
(5) D. SAVOSTIANOFF et M. PFAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4170.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie organique VI,
Groupe de Recherches sur la réactivité des systèmes insaturés,
17 *ter, rue Paul-Collomp,* 63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de pyrazolo-*[3.4-*d*] *pyridazines.* Note (*) de MM. **Jean Bastide** et **Jean Lematre**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse d'un certain nombre de pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazines est décrite. Ces composés sont obtenus par action de l'hydrazine sur des pyrazoles disubstitués en -3 (5) et -4 par des groupements fonctionnels (carbonyles et nitriles). L'obtention des différents pyrazoles disubstitués de départ est exposée.

Les pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazines, composés isomères des purines sont peu connus. Peu d'exemples sont décrits dans la littérature [(1), (2), (3)]. Nous avons utilisé comme méthode générale d'obtention l'action de l'hydrazine sur les pyrazoles disubstitués en 3 (5), 4.



Nous avons donc dû obtenir un certain nombre de pyrazoles disubstitués par des groupements fonctionnels.

Le dicarbométhoxy-3 (5), 4 pyrazole est obtenu par action du diazométhane sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle (4). La méthylation par le diazométhane du dicarbométhoxy-3 (5), 4 pyrazole conduit après séparation par chromatographie sur colonne de silice au méthyl-1 dicarbométhoxy-3.4 pyrazole (II) et au méthyl-1 dicarbométhoxy-4.5 pyrazole (III). La position du pic correspondant au méthyle en 1 en spectroscopie de R. M. N. nous a permis l'identification de ces composés.

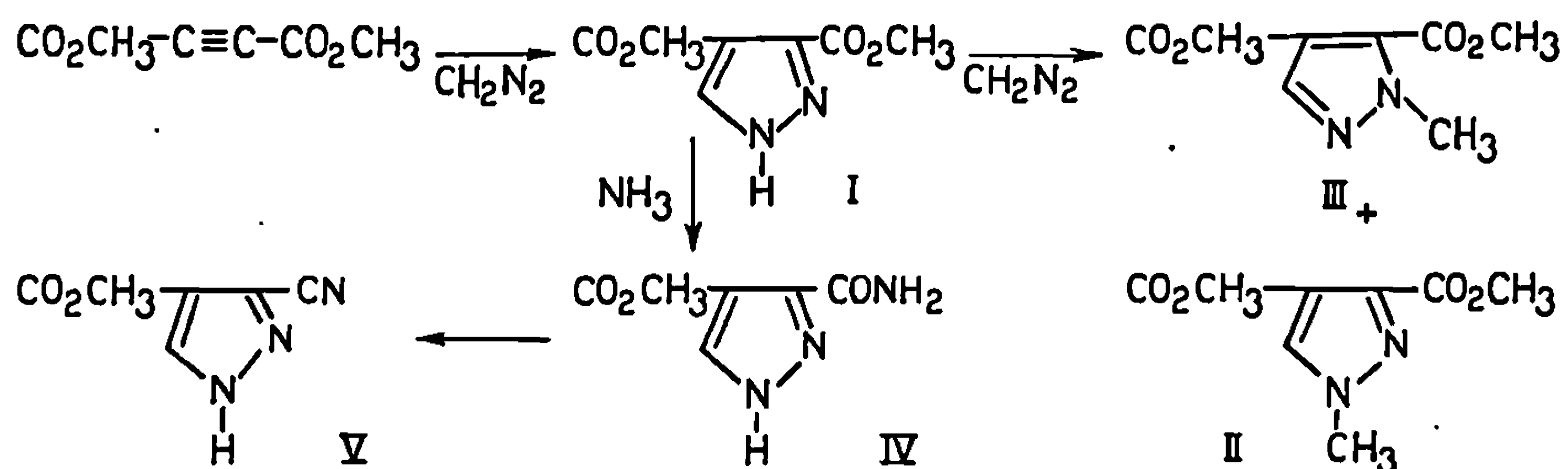
En effet, on observe dans le deutériochloroforme un pic correspondant au méthyle en 1 à 6 τ pour le composé (II) et un pic à 5,95 τ pour le composé (III). Ces valeurs correspondent à celles obtenues par Bauer et coll. (5) pour les composés esters éthyliques correspondants.

Ces données sont en accord avec les travaux de Elguero, Jacquier et Tien Duc (6) qui ont montré que les méthyles en 1 des méthyl-1 carbométhoxy-5 pyrazoles étaient plus déblindés que ceux des méthyl-1 carbométhoxy-3 pyrazoles.

Le dicarbométhoxy-3 (5), 4 pyrazole a été transformé par action de l'ammoniac en milieu alcoolique en carbométhoxy-4 carbamoyl-3 (5)

pyrazole (IV). Jones ([7]) a montré que l'hydrolyse de la fonction ester du carbométhoxy en 4 était plus difficile que celle du carbométhoxy en 3. La déshydratation de (IV) par l'oxychlorure de phosphore nous a conduits au carbométhoxy-4 cyano-3 (5) pyrazole (V).

Le diformyl-3 (5), 4 pyrazole (VI) est obtenu par la méthode de Henkel et Weygand ([8]), c'est-à-dire action du diazométhane sur le dicétal éthylique du diformyl acétylène et hydrolyse ultérieure des fonctions cétals du pyrazole obtenu.



La synthèse des dibenzoyl-3 (5), 4 pyrazole (VII), benzoyl-3 (5) carbométhoxy-4 pyrazole (VIII) et benzoyl-4 carbométhoxy-3 (5) pyrazole (IX) a fait l'objet d'une publication antérieure ([3]).

L'action de l'hydrazine sur ces différents pyrazoles nous a conduits à un certain nombre de pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazines. Les réactions sont effectuées par chauffage dans un excès d'hydrazine pour les composés (I), (II) et (III), et dans l'alcool pour les composés (V), (VI), (VII) (VIII et IX).

Jones ([4]) a montré que dans le cas du composé (I), on passait intermédiairement par le sel d'hydrazinium, la base est régénérée en milieu acide. Nous avons isolé ce même sel dans le cas des composés (II) et (III).

Les pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazines obtenues sont portées dans le tableau (A, pyrazole de départ; B, produit obtenu).

L'identification des différentes pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazines obtenues est effectuée par analyse centésimale et par spectroscopie de R. M. N. En effet, en spectroscopie de R. M. N., malgré les difficultés de solubilisation de ces composés, nous avons toujours pu mettre en évidence la présence d'un pic correspondant au proton aromatique du noyau pyrazole.

Ceci nous a amenés à attribuer respectivement aux composés dérivant des pyrazoles (I), (II), (III), (V), (VI), (VII), (VIII) et (IX) les structures dihydroxy-4.7 pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazine, méthyl-1 dihydroxy-4.7 pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazine, méthyl-1 dihydroxy-4.7 pyrazolo-[4.5-*d*] pyridazine, hydroxy-4 amino-7 pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazine, pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazine, diphényl-4.7 pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazine, phényl-7 hydroxy-4 pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazine et phényl-4 hydroxy-7 pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazine.

TABLEAU.

A → B.	Analyse % :		C.	H.	N.	R. M. N. H.3 (5).	Solvants.
(I)….	$C_5H_4N_4O_2$	Calc.	39,48	2,65	36,84	1,7 τ	D_2O
		Tr.	39,72	2,86	36,42		
(II)…	$C_6H_6N_4O_2$	Calc.	43,38	–	33,72	1,99 τ	D_2O
		Tr.	43,22	–	33,56		
(III)…	$C_6H_6N_4O_2$	Calc.	43,38	–	33,72	2,05 τ	D_2O
		Tr.	43,43	–	33,81		
(V)….	$C_5H_5N_5O$	Calc.	–	–	46,34	1,67 τ	D_2O
		Tr.	–	–	46,10		
(VI)…	$C_5H_4N_4$	Calc.	50,00	3,33	46,66	1,52 τ	C_2D_6SO
		Tr.	49,71	3,51	46,31		
(VII)..	$C_{17}H_{12}N_4$	Calc.	74,98	4,44	20,57	0,8 τ	C_2D_6SO
		Tr.	74,43	4,38	20,96		
(VIII).	$C_{11}H_8N_4O$	Calc.	62,26	–	26,40	1,34 τ	CF_3CO_2H
		Tr.	62,13	–	26,22		
(IX)…	$C_{11}H_8N_4O$	Calc.	62,26	–	26,40	1,37 τ	CF_3CO_2H
		Tr.	62,05	–	26,48		

En conclusion, nous avons pu ainsi obtenir huit pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazines, composés isostères des purines, susceptibles de présenter une activité biologique. Nous avons, en particulier, obtenu le motif fondamental pyrazolo-[3.4-*d*] pyridazine.

(*) Séance du 4 novembre 1968.

(1) R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, p. 159.
(2) S. Rossi, S. Mairaud et G. Bianchetti, *Gazz. Chim. Ital.*, 94, 1964, p. 210.
(3) L. Erichomovitch et F. L. Chubb, *Can. J. Chem.*, 44, 1964, p. 2095.

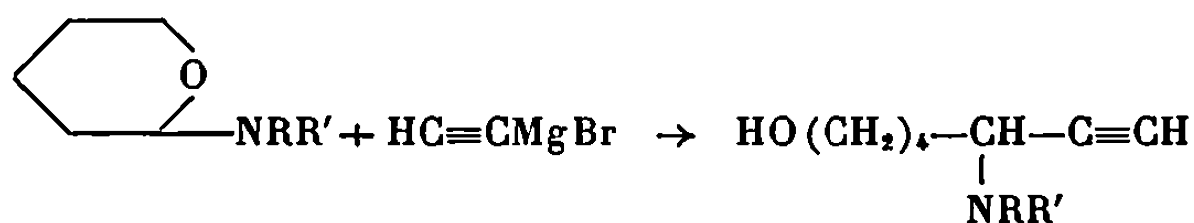
([4]) T. L. JACOBS, dans *Heterocyclic Compounds*, R. C. Elderfield, éd., 5, Whiley, New York 1957, p. 70.
([5]) L. BAUER, D. DHANAN et C. S. MAHAJANSHETTI, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2492.
([6]) J. ELGUERO, R. JACQUIER et H. C. N. TIEN DUC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3727.
([7]) R. G. JONES et C. D. WHITEHEAD, *J. Org. Chem.*, 1955, p. 1342.
([8]) K. HENKEL et F. WEYGAND, *Chem. Ber.*, 76 B, 1943, p. 812.
([9]) J. BASTIDE, J. LEMATRE et J. SOULIER, *Comptes rendus*, série 266, C, 1968, p. 1393.

(*Groupe de Recherches sur les Antimétabolites de Synthèse,*
Collège Scientifique Universitaire,
chemin de Villeneuve, 66-*Perpignan, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'aminoalcools acétyléniques vrais.* Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Daniel Couturier**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction du monomagnésien de l'acétylène et d'α-dialcoylaminotétrahydropyrannes permet de préparer les dialcoylamino-5 heptyne-6 ol-1 avec des rendements excellents.

L'un de nous a signalé ([1]) qu'il était possible d'obtenir des aminoalcools acétyléniques vrais par condensation en solution tétrahydropyrannique du monomagnésien de l'acétylène et d'α-aminotétrahydropyrannes. Nous avons précisé les conditions expérimentales et généralisé cette réaction en vue de préparer des matières premières pour un travail ultérieur.



En modifiant les conditions expérimentales nous avons constaté que les deux facteurs importants étaient, d'une part la température de préparation du monomagnésien de l'acétylène, d'autre part les conditions de la condensation de cet organométallique et de l'aminotétrahydropyranne.

Le monomagnésien de l'acétylène a été préparé suivant L. Gouin ([2]), nous avons fait précéder la purification de l'acétylène par des réactifs chimiques d'un piégeage à — 70° ([3]). Pour obtenir des résultats reproductibles il est nécessaire de former le monomagnésien de l'acétylène à une température inférieure à — 10°, la solubilité de l'acétylène dans le tétrahydrofuranne augmentant brusquement au-dessous de 0°; comme d'autres auteurs nous avons opéré entre — 15 et — 20° ([4]). La condensation du bromure d'éthynylmagnésium avec l'aminoépoxyde est effectuée à + 10°, on laisse revenir à la température ambiante et abandonne pendant 40 h; un temps de contact prolongé, ou au contraire plus court, abaisse généralement le rendement.

Pour 0,20 mole d'aminoépoxyde on utilise le bromure d'éthylnylmagnésium préparé à partir de 0,30 mole de bromure d'éthyle, 0,315 at-g de magnésium et un excès d'acétylène; il faut éviter la présence de bromure d'éthyle non transformé qui donne une réaction d'Hofmann avec les aminotétrahydropyrannes ([5]). L'hydrolyse du complexe magnésien, après décantation du magnésium, est effectuée en versant la solution dans 185 g d'eau et de glace, 0,90 mole de chlorure d'ammonium et 0,90 mole d'ammo-

niaque en solution à 28 %. Après le traitement habituel on distille les aminoalcools acétyléniques sous vide avec des rendements souvent supérieurs à 90 %. C'est ainsi que le diéthylamino-5 heptyne-6 ol-1 ([1]) a pu être isolé avec un rendement de 94 %.

Les produits obtenus sont purs dès le premier tour de distillation. Leur stabilité thermique permet le contrôle de la pureté par chromatographie en phase vapeur à des températures supérieures à 200°.

Les aminoépoxydes à fonction amine secondaire se prêtent mal à cette réaction. Parmi tous les types de magnésiens que nous avons essayés, il n'y a guère que les dérivés des halogénures allyliques ou propargyliques qui fournissent des rendements élevés en aminoalcools, par condensation avec les aminoépoxydes à fonction amine secondaire ([6]).

La structure des produits est établie par la série cohérente de leurs points d'ébullition. Lorsque l'aminoalcool saturé correspondant était connu, nous l'avons préparé par hydrogénation catalytique de l'aminoalcool acétylénique. Comme toutes les amines propargyliques les amino-5 heptyne-6 ol-1 subissent facilement l'hydrogénolyse de la fonction amine; celle-ci est insignifiante si l'on hydrogène en présence de nickel de Raney en solution cyclohexannique ou dans une solution alcoolique de potasse 0,5 à 1 N; c'est dans ce dernier milieu que nous avons déterminé les indices d'hydrogène. Étant donnée la faible basicité de la fonction amine propargylique nous avons dosé l'azote par potentiométrie à l'aide d'acide perchlorique en solution acétique.

La fonction acétylénique terminale est caractérisée par l'absorption infrarouge dans la région 2 098 à 2 120 cm^{-1}. Il n'a pas été possible de repérer avec certitude la fréquence d'élongation de la liaison ≡C—H; la bande d'absorption infrarouge correspondante est noyée dans la bande de l'hydroxyle élargie par chélation avec la fonction basique et par les associations intermoléculaires.

Diméthylamino-5 heptyne-6 ol-1, $C_9H_{17}NO$: Rdt 96 %; $É_{12}$ 126°; $n_D^{19,5}$ 1,4704; $d_4^{19,5}$ 0,934; R. M. 46,38 (calculé, 46,62). N % : calculé, 9,02; trouvé, 8,98. Spectre infrarouge : 2103 cm^{-1} f. Indice d'hydrogène : calculé, 286,8; trouvé, 282. L'hydrogénation catalytique conduit (87 %) au diméthylamino-5 heptanol-1 ([7]).

Picrate, $C_{15}H_{20}N_4O_8$: De l'alcool absolu; F_{inst} 96°. Acide picrique % : calculé, 59,61; trouvé, 59,66, par protométrie dans le diméthylformamide à l'aide d'une soude méthanolique.

Dipropylamino-5 heptyne-6 ol-1, $C_{13}H_{25}NO$: Rdt 94 %; $É_1$ 101°; n_D^{21} 1,4650; d_4^{21} 0,8985; R. M. 65,03 (calculé, 65,70). N % : calculé, 6,64; trouvé, 6,65. Spectre infrarouge : 2 098 cm^{-1} tf. Indice d'hydrogène : calculé, 212; trouvé, 209.

Picrate, $C_{19}H_{28}N_4O_8$: De l'alcool isopropylique; F_{inst} 101°. Acide picrique % : calculé, 52,02; trouvé, 51,60.

Diallylamino-5 heptyne-6 ol-1, $C_{13}H_{21}NO$: Rdt 95 %; $É_{1}$ 103°; n_D^{19} 1,4850; d_4^{19} 0,924; R. M. 64,30 (calculé, 64,69). N % : calculé, 6,76; trouvé, 6,81. Spectre infrarouge : Fonction acétylénique vraie : 2110 cm^{-1} f. Fonction éthylénique primaire-secondaire : Vibrations de valences : 1650 cm^{-1} F(C=C), 3 095 cm^{-1} af. (=CH_2); vibrations de déformation =C—H : 922 cm^{-1} TF, 996 cm^{-1} TF, et leur fréquence de combinaison à 1852 cm^{-1} af. Indice d'hydrogène : calculé, 432,5; trouvé, 441,9.

Butyléthylamino-5 heptyne-6 ol-1, $C_{13}H_{25}NO$: Rdt 71 % après une nuit de contact des réactifs; $É_{1}$ 101-101°,5; n_D^{19} 1,4672; d_4^{19} 0,901; R. M. 65,11 (calculé, 65,70). N % : calculé, 6,64; trouvé, 6,67. Spectre infrarouge : 2103 cm^{-1} tf. Indice d'hydrogène : calculé, 212; trouvé, 208.

Dibutylamino-5 heptyne-6 ol-1, $C_{15}H_{29}NO$: Rdt 95 %; $É_{1}$ 116°; n_D^{21} 1,4650; d_4^{21} 0,888; R. M. 74,52 (calculé, 74,93). N % : calculé, 5,85; trouvé, 5,91. Spectre infrarouge : 2 102 cm^{-1} tf. Indice d'hydrogène : calculé, 187,2; trouvé, 183.

Pyrrolidino-5 heptyne-6 ol-1, $C_{11}H_{19}NO$: Rdt 87 %; $É_{1}$ 104°; n_D^{23} 1,4917; d_4^{23} 0,978; R. M. 53,72 (calculé, 54,26). F 38,8-39°,1. N % : calculé, 7,73; trouvé, 7,71. Spectre infrarouge : 2 103 cm^{-1} f. Indice d'hydrogène : calculé, 246,7; trouvé, 245,1.

Pipéridino-5 heptyne-6 ol-1, $C_{12}H_{21}NO$: Rdt 91 %; $É_{1}$ 109°. F 61,4-61°,7. N % : calculé, 7,17; trouvé, 7,23. Spectre infrarouge : 2120 cm^{-1} af. Indice d'hydrogène : calculé, 229,4; trouvé, 232,5.

Morpholino-5 heptyne-6 ol-1, $C_{11}H_{19}NO_2$; Rdt 86 %; $É_{1}$ 125°; n_D^{23} 1,4934. F 56,5-56°,8. N % : calculé, 7,10; trouvé, 7,14. Spectre infrarouge : 2 100 cm^{-1} af. Indice d'hydrogène : calculé, 227,2; trouvé, 228,5.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) C. GLACET et É. KOPKA, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5528.

(2) L. GOUIN, *Ann. Chim.*, (5), 13, 1960, p. 535.

(3) E. R. H. JONES, L. SKATTEBÖL et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4765.

(4) I. IWAI et Y. YURA, *Yakengaku Zasshi*, 80, 1960, p. 1199; d'après *Chem. Abst.*, 55, 1961, p. 3647.

(5) J. VAN OVERBÈKE et C. GLACET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 933.

(6) C. GLACET et R. COUPÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2468.

(7) A. GAUMETON et C. GLACET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1501.

(*Laboratoire de Chimie organique* 1, *Faculté des Sciences*, B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 22 juillet 1968.)

Note présentée le 15 juillet 1968, de MM. *Raymond Calas*, *Norbert Duffaut*, Mme *Claude Biran*, M. *Paul Bourgeois*, Mme *Françoise Pisciotti* et M. *Jacques Dunogues*, Action de chlorosilanes sur le groupement carbonyle en présence de magnésium; obtention de nouveaux radicaux libres :

Page 323, 16e ligne, *au lieu de*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les liaisons dénombrables et les principes de la thermodynamique.* Note (*) de M. **Jacques Duclaux**, Membre de l'Académie.

La notion de liaison dénombrable est appliquée à quatre transformations physicochimiques. Elle en rend compte et, dans certains cas, elle se substitue avec avantage au second principe de la thermodynamique, qui devient inutile. Son domaine de validité devra être précisé par une comparaison avec l'expérience.

Nous admettons (1) que les liaisons entre les divers éléments d'un système de molécules sont en nombre fini, toutes de même valeur, et que la rupture réversible d'une liaison à la température T consomme une quantité d'énergie égale à kT, en appelant k la constante de Boltzmann, $1{,}38.10^{-16}$ ergs. Les molécules non liées sont indépendantes les unes des autres, sans action mutuelle, et ont les propriétés des molécules d'un gaz parfait. Cette conception est opposée à la conception classique, qui établit entre les molécules des actions à distance, selon Van der Waals; et elle doit être justifiée par son accord avec l'expérience.

1. Effet Joule-Thomson. — Un gaz détendu sans vitesse se refroidit, et le refroidissement est actuellement calculé par application du premier principe. La considération des liaisons dénombrables conduit au même résultat, sans avoir recours à aucun principe, en traitant le problème par les méthodes de la calorimétrie. Pour l'air détendu on obtient :

Abaissement observé :	0°,257	(Joule et Thomson)
» calculé :	0°,249	

L'effet est inversé dans certaines conditions. La théorie montre que cette inversion est un effet de covolume, et peut être prévue.

2. Formule de Clapeyron. — La formule qui relie la pression de vapeur P d'un liquide à sa chaleur de vaporisation L :

$$\frac{L}{T} = (V - v)\frac{dP}{dT},$$

a été une des premières déductions du second principe. La considération des liaisons dénombrables permet de la retrouver sans faire appel à ce principe, auquel elle se substitue.

3. Chaleur spécifique des gaz en fonction de la température et de la pression. — La connaissance de la compressibilité permet de calculer, pour chaque état du gaz, le nombre de liaisons, d'où il est facile de déduire la chaleur spécifique par un simple calcul de calorimétrie. Ce calcul a été fait pour l'azote sous diverses pressions à des températures comprises entre — 80 et 70°C. La précision est moyenne. Pour la pression 70 atm, les résultats sont (en joules par molécule-gramme) :

T (°K).....	200.	220.	240.	260.	280.
Obs.........	11,2	7,7	5,8	5,5	3,7
Calc.........	11,0	7,7	6,6	5,5	4,9

Ces chiffres représentent la différence entre les chaleurs spécifiques sous 70 et sous 1 atm. Pour les premières l'écart moyen, à diverses pressions, entre le chiffre observé et le chiffre calculé est 1,2 %.

4. Formule de Van't Hoff. — En appliquant la théorie à la dissociation d'un gaz, étudiée en fonction de la température et du volume, on retrouve la formule connue de Van't Hoff :

$$\frac{d \log_e \mathrm{K}}{d\mathrm{T}} = \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{RT}^2}$$

La démonstration classique s'appuie sur le second principe; avec les liaisons dénombrables il est inutile.

Nous voyons par ces quatre exemples que cette conception, considérée provisoirement comme une hypothèse de travail, supporte le contrôle des faits. Il convient de rappeler qu'elle rend compte mieux que toute autre des lois des gaz réels et de leur liquéfaction. Dans les cas que nous venons d'étudier non seulement elle se substitue au second principe, mais elle permet une analyse meilleure. En effet, si le point figuratif d'un système moléculaire décrit un cycle fermé, le second principe nous donne seulement un résultat global relatif à l'ensemble du cycle ; tandis qu'en comptant les liaisons nous analysons séparément les quatre côtés du cycle, le résultat global n'étant qu'un sous-produit de cette analyse :

5. Lignes isogamiques. — La théorie conduit à faire emploi, à côté des lignes isothermiques et adiabatiques, d'un nouveau type de lignes de transformation, le long desquelles le nombre des liaisons reste constant. Nous pouvons les appeler lignes isogamiques, pour rappeler que le nombre d'unions ne varie pas. Dans un gaz parfait, toutes les lignes de transformation sont isogamiques. Les démonstrations dont le résultat a été donné plus haut sont fondées sur la considération de ces lignes.

Il reste à savoir dans quels cas nous pouvons les employer, c'est-à-dire quelles sont les liaisons dénombrables parmi tous les genres de liaison

que nous connaissons. La théorie des gaz ne fait intervenir que les liaisons de cohésion, dites improprement liaisons de Van der Waals. Le fait que nous retrouvons la formule de Van't Hoff suggère que les mêmes principes s'appliquent au moins à certains types de liaisons chimiques, puisque cette formule gouverne la dissociation qui est un phénomène chimique. Mais cette extension n'est encore qu'une possibilité, ou une hypothèse de travail.

Les justifications de ce résumé seront données dans une publication plus étendue.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) J. Duclaux, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1121.

(*École Pratique des Hautes Études,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre infrarouge et phénomènes d'ordre-désordre dans des manganates spinelles du type* $Mn_3X^{2+}Li_2O_8$. Note (*) de

Mlle **Jacqueline Preudhomme**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du spectre infrarouge montre que, suivant le traitement thermique, on peut obtenir soit la variété désordonnée, soit la variété ordonnée des spinelles $Mn_3MgLi_2O_8$ et $Mn_3NiLi_2O_8$. Par contre, pour le spinelle $Mn_3CoLi_2O_8$, on obtient toujours la variété désordonnée.

Blasse (1) a proposé pour les trois spinelles $Mn_3X^{2+}Li_2O_8$ ($X = Mg$, Ni, Co) une répartition des cations caractérisée par la localisation du lithium sur les sites tétraédriques, tandis que les $3Mn^{4+}$ et X^{2+} occupent les sites octaédriques. Ce type de répartition suggère la possibilité d'existence d'un ordre 1/3 sur les sites octaédriques et, effectivement, Blasse observe dans le diagramme X du spinelle $Mn_3MgLi_2O_8$ de faibles raies de surstructure confirmant l'existence de ce type d'ordre. Par contre, le même auteur n'a pu observer de raies de surstructure pour les spinelles correspondants de nickel et cobalt; il admet cependant que ces composés sont ordonnés, l'absence de raies de surstructure étant due à la très faible différence entre les pouvoirs de diffusion des cations qui s'ordonnent.

Joubert (2) signale que ce problème pourrait être résolu par diffraction des neutrons, mais il ne semble pas que cette expérience ait été effectuée.

Nous avons repris l'étude de ce problème par spectrométrie infrarouge. On sait en effet (3) que les transformations ordre-désordre se manifestent souvent par des modifications importantes du spectre infrarouge, le spectre étant constitué de quelques bandes diffuses, ou au contraire de bandes fines, suivant que la distribution des cations est désordonnée ou ordonnée.

TABLEAU.

		Diffraction aux rayons X.		Spectre infrarouge.	
Composé.	Traitement thermique.	Type de diagramme.	Répartition cationique.	Type de spectre.	Répartition cationique.
$Mn_3MgLi_2O_8$.	Trempe	Spinelle simple	Désordonnée	Bandes diffuses	Désordonnée
	Refroidissement lent	Spinelle avec raies de surstructure	Ordonnée	Bandes fines	Ordonnée
$Mn_3NiLi_2O_8$..	Trempe	Spinelle simple	–	Bandes diffuses	Désordonnée
	Refroidissement lent	Spinelle simple	–	Bandes fines	Ordonnée
$Mn_3CoLi_2O_8$..	Trempe	Spinelle simple	–	Bandes diffuses	Désordonnée
	Refroidissement lent	Spinelle simple	–	Bandes diffuses	Désordonnée

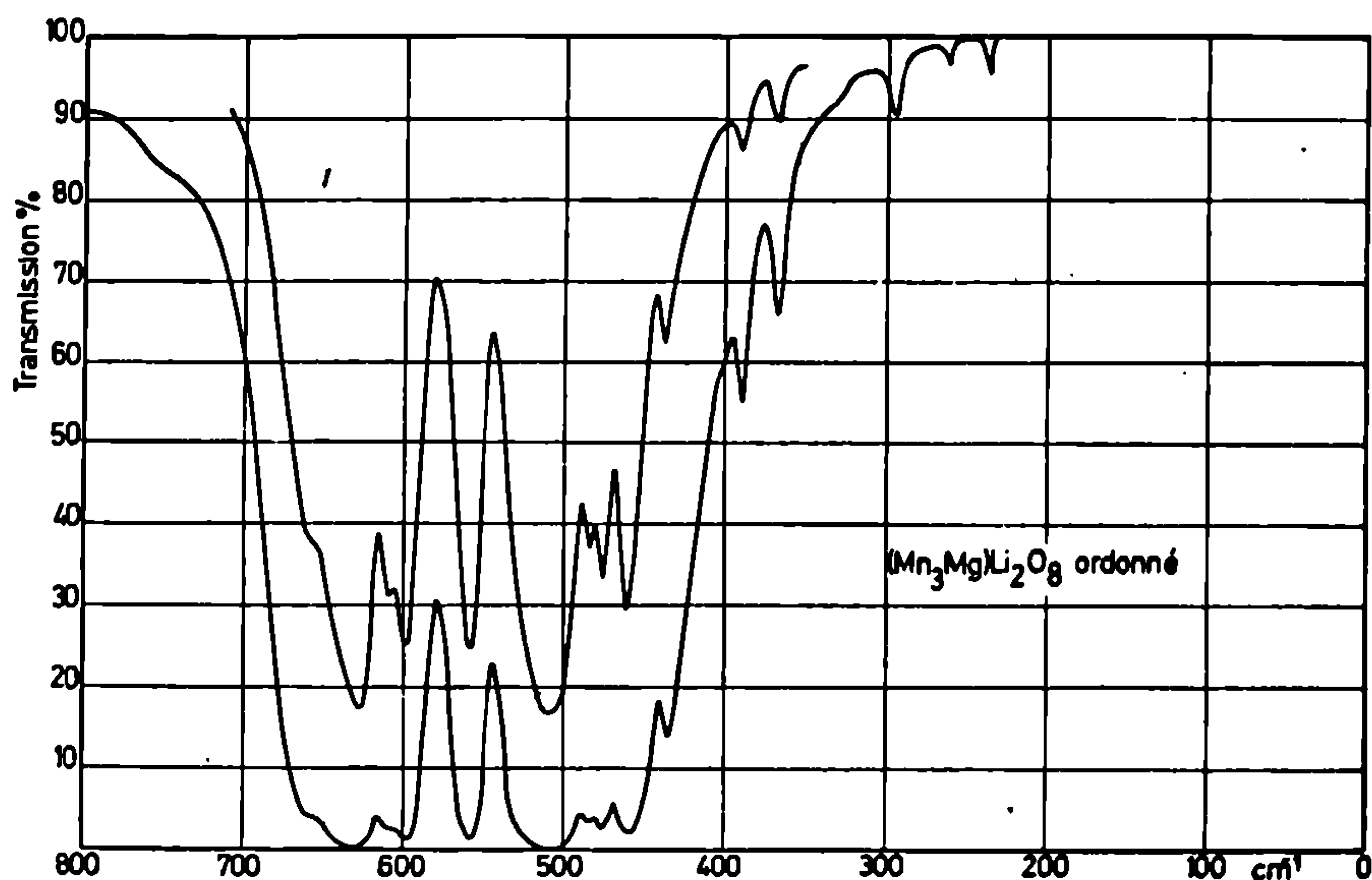


Fig. 1.

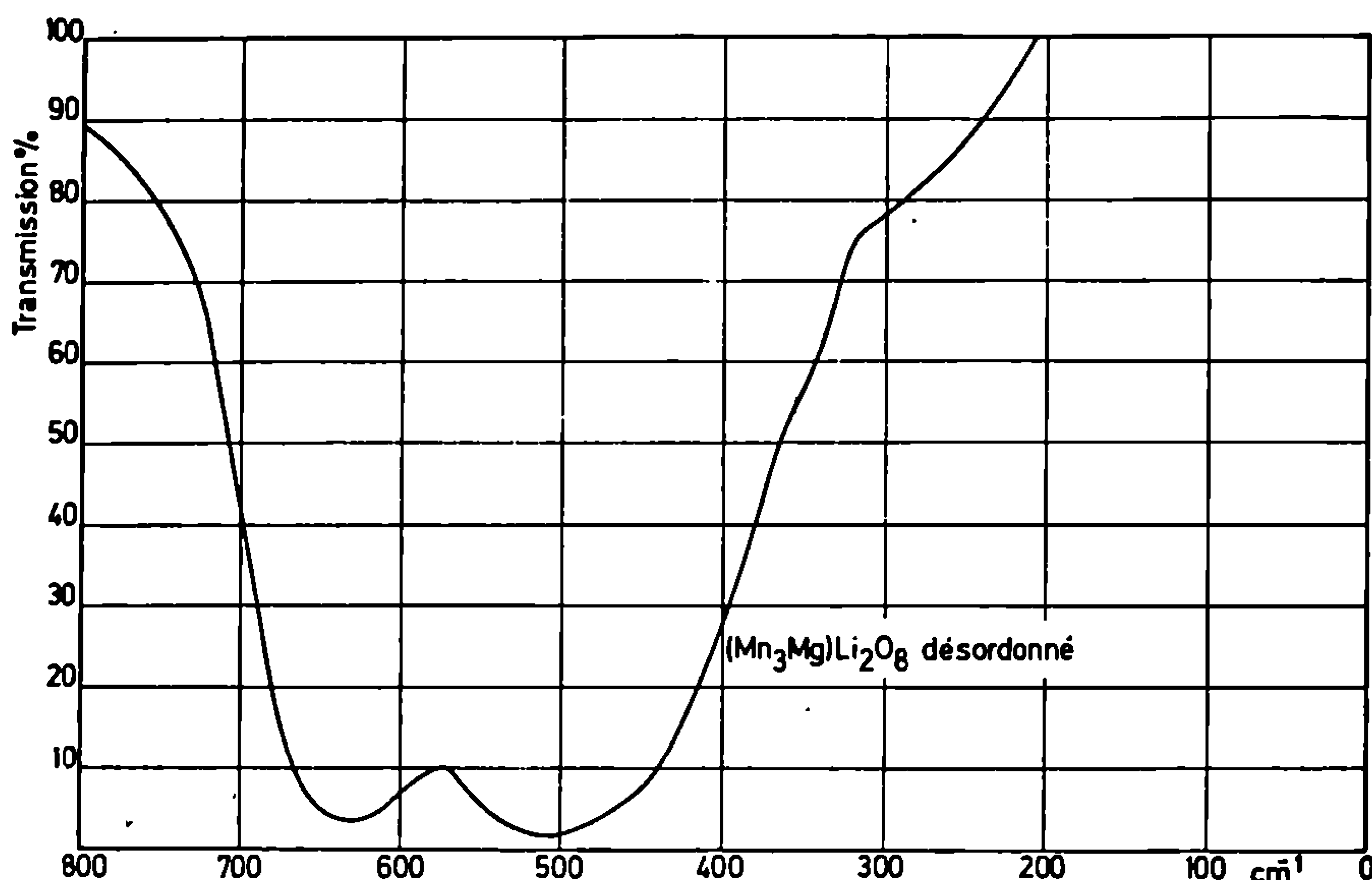


Fig. 2.

Les figures représentent les spectres des composés $Mn_3MgLi_2O_8$ et $Mn_3NiLi_2O_8$ en fonction du traitement thermique de l'échantillon.

L'allure des spectres infrarouges suggère très fortement l'existence de deux variétés — ordonnée et désordonnée — de ces composés.

Dans le cas du composé de magnésium, cette hypothèse est entièrement confirmée par les diagrammes X (tableau); dans le cas du composé de nickel, aucune raie de surstructure n'apparaît dans le diagramme X pour les raisons signalées plus haut, mais l'analogie des spectres infrarouges avec ceux du $Mn_3MgLi_2O_8$ est tellement frappante que l'interprétation proposée ne peut être mise en doute : le composé existe sous deux variétés,

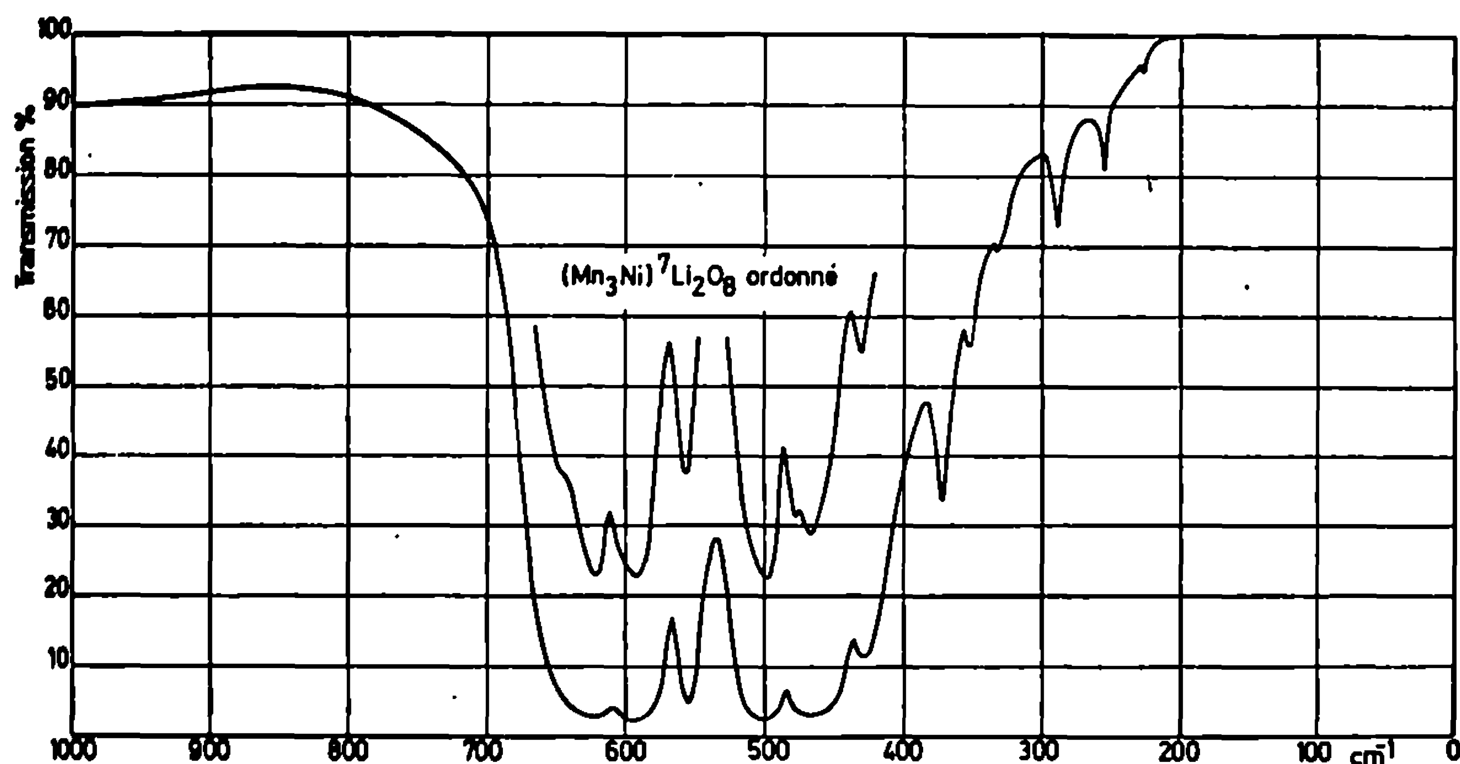


Fig. 3.

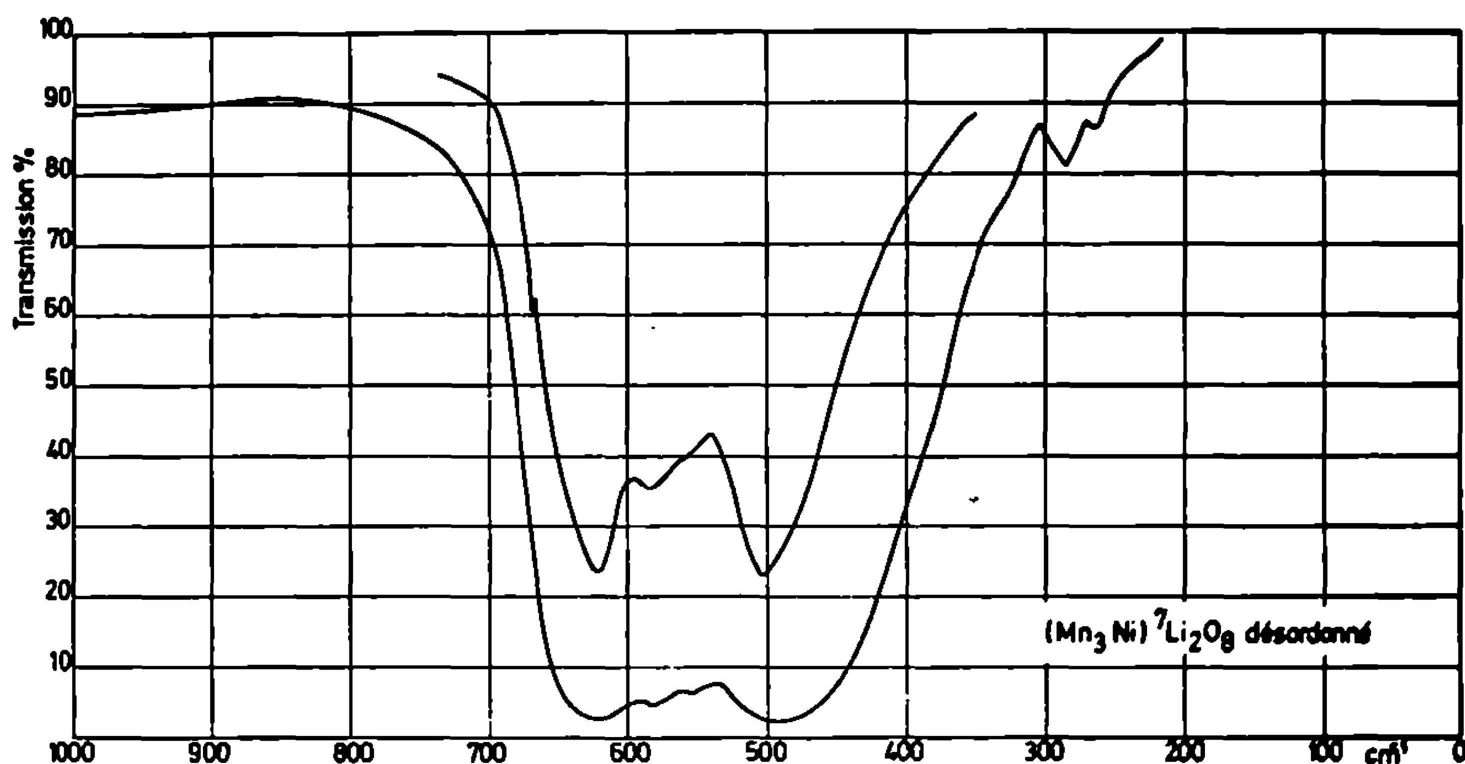


Fig. 4.

ordonnée et désordonnée. Quant au composé de cobalt, son spectre infrarouge reste diffus, quel que soit le traitement thermique. Contrairement aux deux composés précédents, et en désaccord avec l'hypothèse de Blasse, ce spinelle existerait donc uniquement sous la forme désordonnée. Cette singularité de comportement n'a pas encore reçu d'interprétation définitive, mais on peut émettre l'hypothèse que les valences du manganèse et du cobalt sont telles que l'on a, non pas $3Mn^{4+} + Co^{2+}$, mais $2Mn^{4+} + Mn^{3+} + Co^{3+}$, une telle distribution des valences rendant impossible l'établissement d'un ordre 1/3 sur les sites octaédriques. Cette hypothèse est actuellement en cours de vérification.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) G. Blasse, *Thèse de Doctorat*, Eindhoven, 1964, chap. X.

(2) J. C. Joubert, *Thèse de Doctorat*, Grenoble, 1965, p. 42.

(3) P. Tarte, *Mémoires Acad. Roy. Belg.*, 35, 1965, fasc. 4 *a* et 4 *b*.

(*Institut de Chimie,*
Université de Liège, Belgique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparée, en spectroscopie infrarouge, des propriétés acides et basiques du triméthylsilanol et du tertiobutanol.* Note (*) de M. **Jacques Rouvière**, Mlle **Arlette Monnier** et M. **Jean Salvinien**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous comparons les acidités respectives du triméthylsilanol et de son homologue, le tertiobutanol, par la détermination de leurs constantes d'association k_x avec différents accepteurs en solution très étendue dans CCl_4.

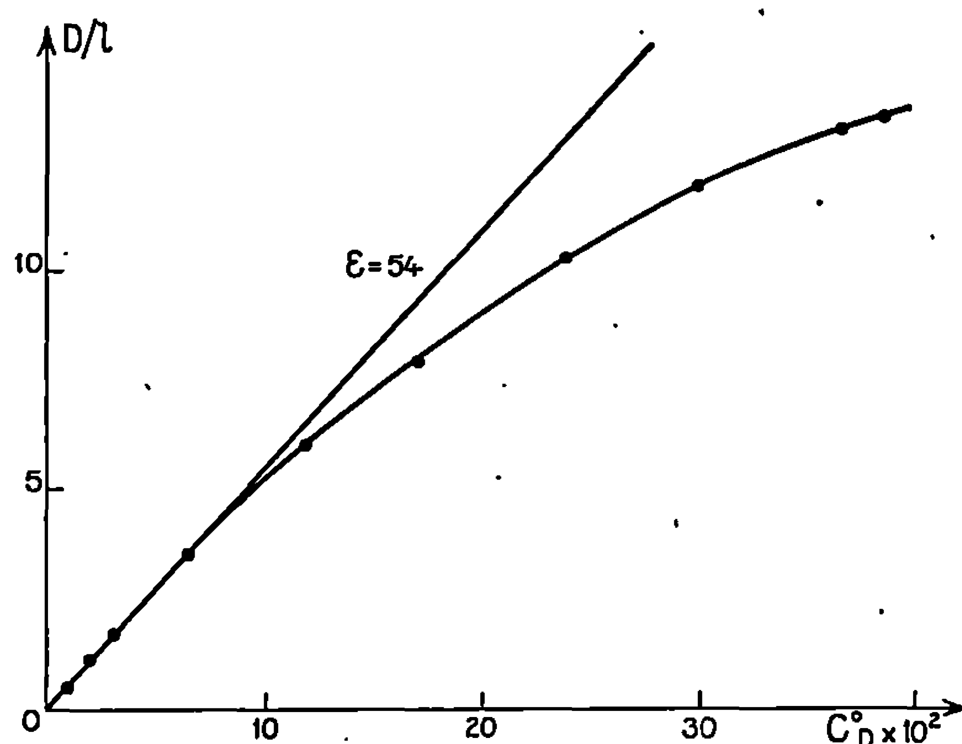


Fig. 1. — Autoassociation du triméthylsilanol.

Cette constante k_x en fonction des fractions molaires s'écrit [1] :

$$k_x = \frac{x_C}{x_A x_D},$$

où x_C, x_A et x_D sont respectivement, à l'équilibre, les fractions molaires en complexe, accepteur et donneur.

Un calcul théorique nous permet d'écrire la formule [2] :

$$k_x = \frac{(D^0 - D)\,\varepsilon_{(\nu)}\,l(1 + a C_A^0)}{a D [C_A^0 \varepsilon_{(\nu)}\,l - (D^0 - D)(1 + a C_A^0)]},$$

D^0, densité optique du donneur au départ;
D, densité optique du donneur à l'équilibre;
$\varepsilon_{(\nu)}$, coefficient d'extinction moléculaire du donneur à la fréquence ν;
l, épaisseur de la cellule en centimètres;
$a = M_{CCl_4}/1000\, d_{CCl_4} = 154/1595$;
C_A^0, concentration en accepteur en moles par litre au départ.

Les spectres infrarouges des bandes d'absorption OH de valence des silanols et carbinols en solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone, montrent une bande fine attribuée au monomère, respectivement à 3 690 cm^{-1} pour le triméthylsilanol et 3 630 cm^{-1} pour le tertiobutanol.

TABLEAU I.

Constantes d'association en fraction molaire.

Accepteurs x_A^0.		Donneurs de protons. Silanol.	k_x.	Carbinol.	k_x.
		$x_D^0 = 4,82.10^{-4}$		$x_D^0 = 8,55.10^{-4}$	
Pyridine	$2,22.10^{-3}$		70,5		22,9
	4,57 »		68,9		23,8
N	7,03 »		68,8		23,9
		$x_D^0 = 2,81.10^{-4}$		$x_D^0 = 2,14.10^{-4}$	
Quinoléine	$1,42.10^{-3}$		67,8		21,3
	3,94 »		66,4		19,9
N	6,37 »		63,2		20,8
		$x_D^0 = 3,38.10^{-4}$		$x_D^0 = 6,4.10^{-4}$	
Acétonitrile	$1,31.10^{-2}$		32,9		18,7
$CH_3—C\equiv N$	2,68 »		23,2		15,5
	3,66 »		19,3		11,9
		$x_D^0 = 5,24.10^{-4}$		$x_D^0 = 10,26.10^{-4}$	
Acétone	$2,45.10^{-2}$		16,3		4,7
$(CH_3)_2C=O$	3,45 »		16,7		6,8
	4,52 »		14,5		5,6
		$x_D^0 = 5,1\ .10^{-4}$		$x_D^0 = 10,94.10^{-4}$	
Éther éthylique	$2,86.10^{-2}$		6,5		2,9
O	5,59 »		8,2		3,4
C_2H_5 C_2H_5	7,98 »		7,5		2,9
		$x_D^0 = 5,08.10^{-4}$		$x_D^0 = 8,67$	
Furanne	$1,89.10^{-2}$		4,7		0,43
	3,54 »		4,5		0,41
O	5,65 »		4		0,36

Pour des concentrations plus élevées, une bande plus large, souvent dédoublée, révèle la présence de dimères et de polymères.

Les courbes donnant le rapport D/*l* en fonction de la concentration C_D^0 en donneur délimitent le domaine où nous n'aurons que du monomère et leurs pentes mesurent les coefficients d'extinction moléculaire (*fig.* 1 et 2). Nous trouvons pour les deux corps à la fréquence de la vibration OH libre :

$$\varepsilon = 127 \text{ pour } (CH_3)_3SiOH,$$
$$\varepsilon = 54 \text{ pour } (CH_3)_3COH.$$

Ces valeurs sont utilisées dans le calcul des constantes d'association.

Les résultats sont groupés dans les tableaux I et II. Dans le tableau I, silanol et carbinol jouent le rôle de donneurs de protons. Les complexes formés sont plus forts avec le triméthylsilanol qu'avec le tertiobutanol.

Dans le tableau II, silanol et carbinol sont considérés comme accepteurs de protons par l'intermédiaire de leur oxygène. Les donneurs sont alors le phénol et la parachlorophénol.

1° Lorsqu'ils se comportent comme des donneurs de protons, le silanol est plus acide que le carbinol. Ceci paraît anormal si nous ne considérons

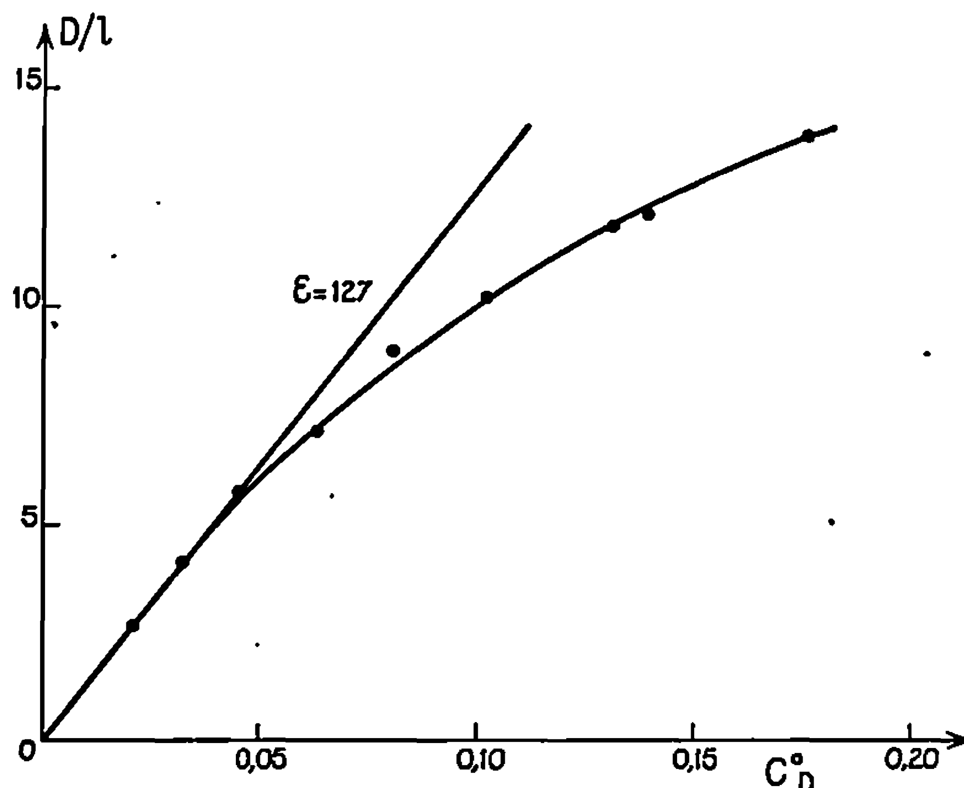


Fig. 2. — Autoassociation du tertiobutanol.

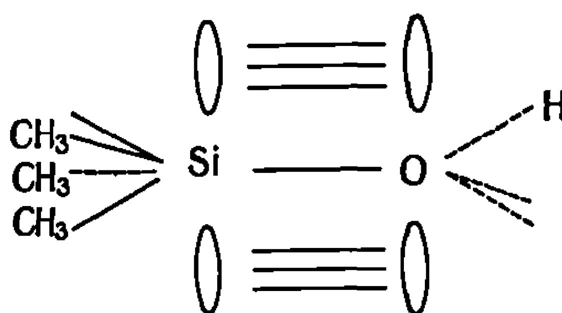


Fig. 3. — Schéma de la liaison $d\pi$-$p\pi$ dans le triméthylsilanol.

que les électronégativités. Elles sont respectivement de 2,5 pour le carbone et de 1,8 pour le silicium. Cette acidité plus forte des silanols peut alors s'expliquer aisément par la formation d'une liaison π entre une orbitale p de l'oxygène et les orbitales 3 d vacantes du silicium (*fig.* 3) ([3]).

TABLEAU II.

Constantes d'association en fraction molaire.

Accepteurs	x_A^0	Phénol.	k_x.	Parachlorophénol.	k_x.
		$x_D^0 = 4,11.10^{-4}$		$x_D^0 = 2,06.10^{-4}$	
Triméthylsilanol $(CH_3)_3SiOH$	$1,99.10^{-4}$		109		110
	4,36 »		107		108
	9,55 »		85		97
		$x_D^0 = 4,11.10^{-4}$		$x_D^0 = 2,06.10^{-4}$	
Triméthylcarbinol $(CH_3)_3COH$	$1,13.10^{-4}$		460		604
	6,28 »		452		588
	12,5 »		444		574

Cette liaison $d\pi$-$p\pi$ se fait avec les électrons de l'oxygène. Il apparaît donc un défaut électronique de l'oxygène dans le silanol.

2° Lorsqu'ils se comportent comme des accepteurs de protons, le silanol est moins basique que le carbinol. Le schéma précédent permet aussi d'interpréter ce résultat. Le doublet électronique qui se trouve sur l'oxygène du carbinol lui confère un caractère basique; dans le cas du silanol, ce doublet n'est plus libre puisque c'est lui qui assure la liaison $d\pi$-$p\pi$.

(*) Séance du 29 juillet 1968.

(1) PINEAU, *Thèse*, Bordeaux, 1961, p. 24.

(2) Article à paraître au *Journal de Chimie physique.*

(3) R. WEST et R. BANEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6145.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la viscosité d'un verre sodocalcique par une méthode d'écrasement isotherme.* Note (*) de M. **Georges Urbain**, présentée par M. Jean Wyart.

On décrit un dispositif expérimental pour mesurer dans des conditions isothermes la vitesse d'écrasement, sous charge constante, d'échantillons cylindriques d'un verre sodocalcique utilisé comme référence (verre n° 710 du N. B. S.). La viscosité déduite de ces mesures dans le domaine 10^9 à 10^{12} P avec une bonne reproductibilité, justifie l'emploi de cette technique d'écrasement.

Les techniques de mesure des viscosités élevées (10^8 à 10^{15} P) les plus couramment utilisées sont les méthodes d'étirement, de flexion et d'écrasement.

La méthode d'étirement est décrite par H. R. Lillie, puis développée par de nombreux auteurs. En particulier, A. Napolitano et E. G. Hawkins (1) appliquent cette méthode à un verre sodocalcique utilisé par le N. B. S. comme référence de viscosité (verre n° 710). Au même verre, H. E. Hagy (2) applique la méthode de flexion et compare les mérites respectifs de ces deux techniques.

Il nous semble intéressant de compléter ces études par l'application, toujours au même verre n° 710, de la méthode d'écrasement dérivée des essais d'affaissement sous charge et utilisée par G. Sabatier et H. Saucier [(3), (4)] à l'étude des déformations des roches éruptives.

La méthode d'écrasement a pour avantages sa simplicité expérimentale et la facilité de préparation des échantillons. Ce sont, en effet, de petits cylindres (diamètre et hauteur compris entre 2 et 12 mm) obtenus par carottage au foret diamanté et rectification des faces planes. L'échantillon E (*fig.* 1) est placé dans un four électrique à élément chauffant tubulaire en molybdène, sur une pièce d'appui A où se trouve le couple thermoélectrique C. Une fois l'échantillon E en équilibre thermique ou après un recuit de normalisation, on descend la pièce B solidaire des masses ajustables M et du noyau en ferrite F. On enregistre ensuite le déplacement du noyau F au cours de l'écrasement par un dispositif à mutuelle inductance dont la reproductibilité est de $\pm 2\,\mu$. Les vitesses d'écrasement sont de 1 à 20 μ/mn et la température du four régulée à $\pm 1^\circ$C dans la gamme des mesures sur le verre n° 710 (600 à 700°C). Comme les auteurs précédemment cités, on calcule la viscosité du verre en utilisant l'analogie entre déformation élastique et écoulement visqueux suivant les traitements de F. T. Trouton (1906) et de J. N. Goodier (1936) (5), ce qui conduit à une relation de la forme :

$$\text{(A)} \qquad \mu_{(\text{poises})} = \frac{P_0 t}{3\varepsilon},$$

où P_0 est la pression appliquée à l'échantillon (baryes), et ε l'écrasement relatif pendant t secondes.

L'expression (A) ne peut représenter que de très petites déformations. En effet, dans nos conditions expérimentales, ε reste compris entre 0,1 et 1 %. Néanmoins, même pour de tels écrasements, on observe une influence systématique du rapport rayon-hauteur (r/h) des échantillons cylindriques sur la vitesse d'écrasement à température (donc viscosité) constante.

Pour mettre en évidence cette influence du paramètre r/h, on compare (*fig.* 2) les viscosités calculées par la relation (A) et celles déduites de

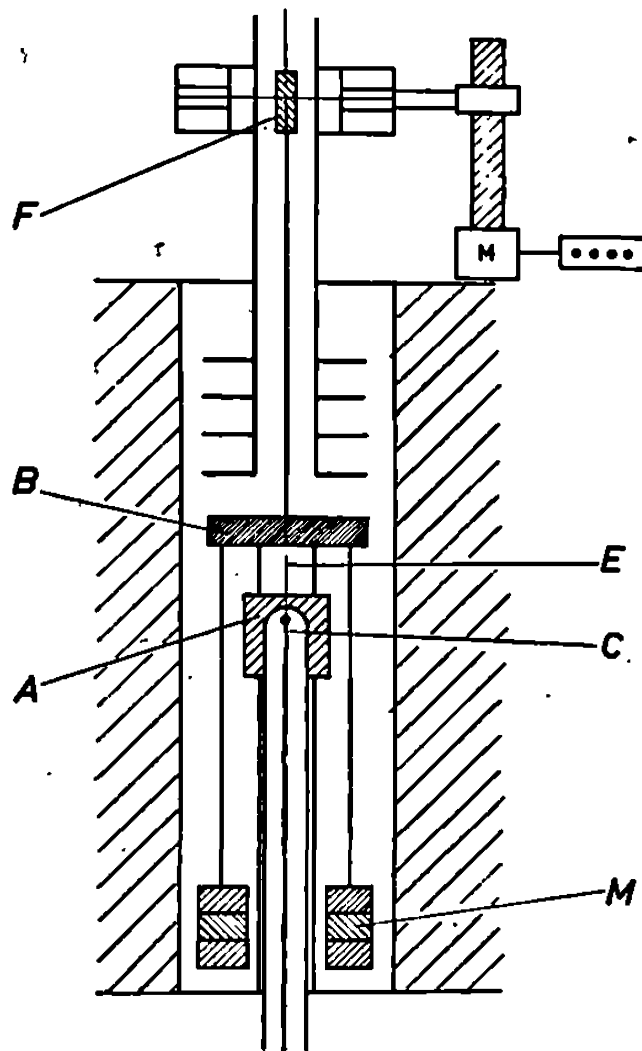


Fig. 1. — Schéma du montage expérimental.

l'équation de Fulcher donnée par le N. B. S. [6] pour ce verre n° 710 d'après des mesures effectuées dans huit laboratoires [*cf.* [1]] :

$$\log \mu_{(\text{N. B. S.})} = -1,626 + \frac{4\,236,118}{T - 266} (\pm 0,020).$$

Le rapport $\mu_{(\text{N. B. S.})}/\mu_A$ entre la viscosité du verre n° 710 déduite des données américaines [[1], [6]] et celle calculée par la relation (A) avec nos mesures d'écrasement, montre une dépendance linéaire avec $(r/h)^2$ que l'on peut écrire

$$\frac{\mu_{(\text{N. B. S.})}}{\mu_A} = a + b\left(\frac{r}{h}\right)^2,$$

avec $a = 0,83$ et $b = -0,055$.

Cette influence du paramètre r/h et l'existence d'une correction de l'ordre de 0,83 pour le cas limite ($r/h \to 0$) laissent supposer un défaut

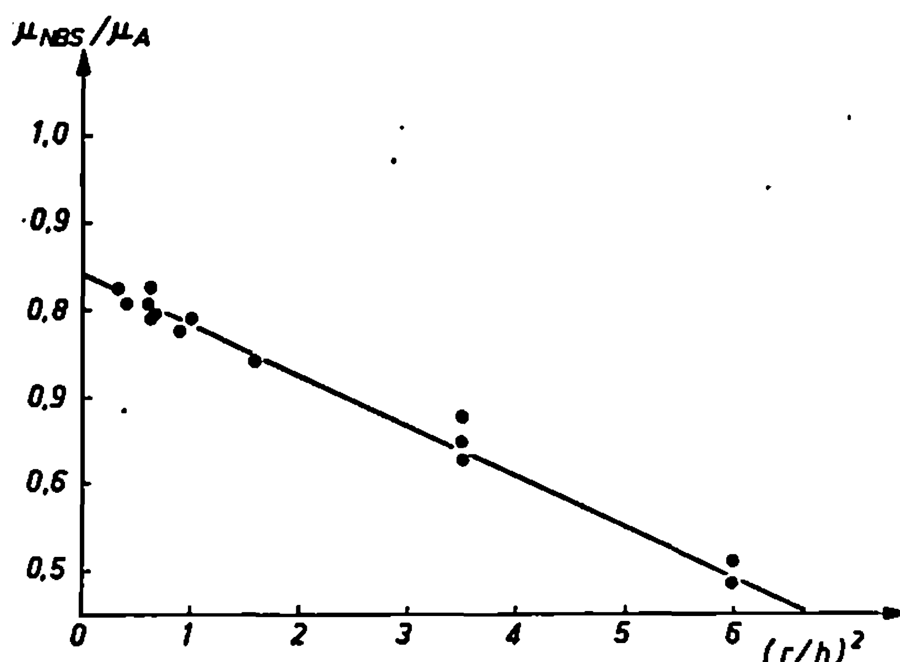


Fig. 2. — Variation du rapport entre les viscosités calculées et mesurées en fonction du rapport entre le noyau et la hauteur des échantillons cylindriques.

d'adaptation de la relation (A) à la description du phénomène physique d'écrasement. En effet, cette relation suppose l'absence d'efforts tangentiels aux surfaces d'appui, ce qui ne peut rendre compte de la déformation en « tonneau » de l'échantillon comme l'avait montré G. Sabatier (4). A défaut d'un traitement plus complet, nous proposons l'expression :

$$\mu_{(\text{poises})} = \frac{P_0 t}{3\varepsilon}\left[a + b\left(\frac{r}{h}\right)^2\right]$$

(avec $a = 0{,}83$ et $b = -0{,}055$) pour avoir une approximation raisonnable de la viscosité de l'échantillon. Pour nos 13 mesures, l'écart moyen de log μ est égal à 6 %, alors que les mesures d'étirement donnent, pour le même verre n° 710, 3,4 % et les mesures de flexion 9,2 % d'après H. E. Hagy (2).

Une application de cette méthode à des verres de silice doit être effectuée prochainement.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) A. Napolitano et E. G. Hawkins, *J. Res. N. B. S.*, 68 A, 1964, p. 439-448.
(2) H. E. Hagy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, 1963, p. 93-97.
(3) G. Sabatier et H. Saucier, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1145.
(4) G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 1959, p. 3-11.
(5) F. T. Trouton, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 77, 1906, p. 426. — J. N. Goodier, *Phil. Mag.*, 22, 1936, p. 678.
(6) Certificate of viscosities values standard sample n° 710, National Bureau of Standards, 1962.

(Département Chimie physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie (IRSID), 185, rue du Président-Roosevelt, 78-Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une phase cristalline métastable du toluène.*
Note (*) de MM. **André Defrain**, **Michel Dupont**, **Michel Jamet** et **Nguyen-Trong Linh**, présentée par M. Jean Wyart.

Le toluène est obtenu à l'état vitreux par refroidissement du liquide et par condensation de la vapeur. Par échauffement de très petits échantillons de toluène vitreux la cristallisation est étudiée par mesures thermiques différentielles et par diffraction des rayons X; une nouvelle phase cristalline métastable est ainsi mise en évidence.

Par refroidissement de certains liquides comme le toluène, à très basse température, la cristallisation ne se produit pas : par suite de la très faible mobilité des molécules, l'ordre à longue distance ne s'établit pas et il se forme un verre. L'état vitreux peut aussi résulter de la condensation de la vapeur sur un support fortement refroidi: les molécules se fixent en des sites qui correspondent aux points d'impact sur le support et l'ordre ne peut s'établir. Nous étudierons les transformations qui peuvent apparaître lorsqu'on élève la température des échantillons de toluène obtenus à l'état vitreux.

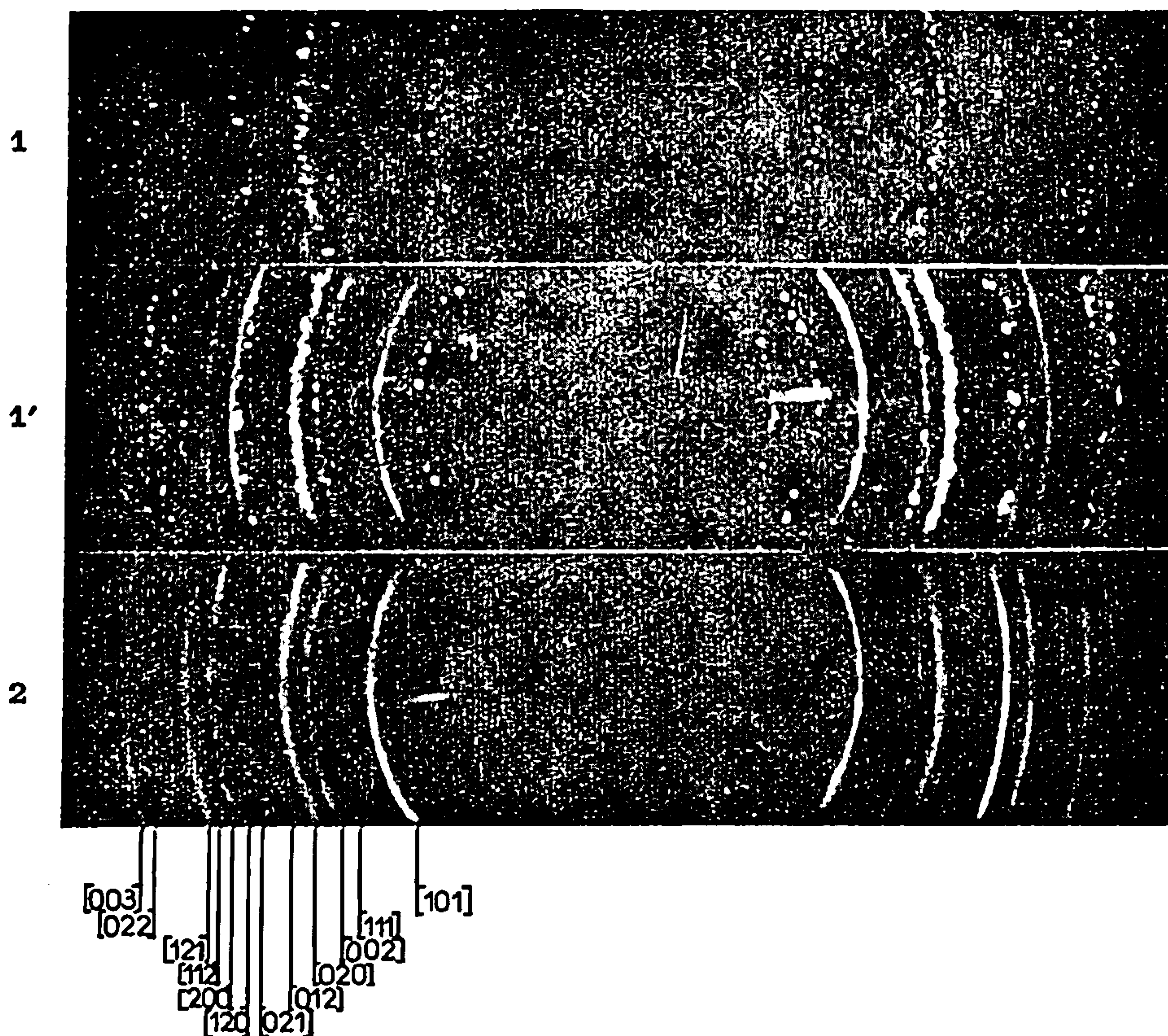
On sait [1] que la germination et la croissance cristalline dépendent de la diffusion et de la réorientation des molécules au sein du liquide surfondu, mais aussi de l'énergie interfaciale entre le germe et le liquide. Cette énergie peut être modifiée par la présence d'impuretés qui conditionnent ainsi le processus de germination et favorisent souvent la cristallisation de la forme stable [2]. Dans certains cas, l'élimination des impuretés non solubles peut conduire à la formation d'états cristallins métastables [3]. Pour obtenir des échantillons de quelques milligrammes, exempts d'impuretés, nous avons employé des gouttelettes provenant du fractionnement d'une masse de quelques grammes ou des dépôts de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur [4]. Les transformations subies par ces échantillons sont détectées par microanalyse thermique différentielle (A. T. D.) et par diffraction des rayons X; le dispositif expérimental [5] permet d'effectuer plusieurs clichés sur le même échantillon, au cours du traitement thermique.

Nous avons d'abord vérifié que le diagramme de diffraction correspondant au toluène vitreux est constitué de halos diffus qui prouvent l'absence d'ordre à grande distance. Quand on élève la température, le toluène subit une transformation à la température $T_g = -156 \pm 1^\circ$ C: cette transformation se traduit par une brusque variation de la courbe d'enregistrement d'A. T. D. et celle-ci reprend ensuite sa pente initiale. La cristallisation du liquide surfondu se produit ensuite à la température T_c : pour des vitesses d'échauffement de l'ordre de 10°C par minute, T_c est voisin de — 141°C. D'autre part, même si nous introduisons des cristaux de toluène dans l'échantillon maintenu à des températures

comprises entre T_g et T_c, la cristallisation ne se produit pas; la vitesse de croissance cristalline est donc négligeable à ces températures.

A partir de l'état amorphe, la cristallisation peut se faire suivant deux processus différents :

a. Cristallisation de la phase stable. — La courbe d'analyse thermique différentielle présente un pic exothermique à la température T_c, suivi



d'un pic endothermique indiquant la fusion de la phase stable à $T_f = -95°C$. Par diffraction des rayons X on vérifie que seule la forme stable existe entre T_c et T_f.

b. Cristallisation d'une phase métastable. — Plus rarement, après la cristallisation à la température T_c, nous observons un signal endothermique à $-119{,}5°C$; aucun signal n'est enregistré ensuite, même à $T_f = -95°C$. Ce résultat ne peut s'interpréter qu'en admettant la formation d'une phase cristalline métastable qui fond à $-119{,}5°C$. D'autres thermogrammes montrent deux signaux exothermiques successifs qui précèdent le pic endothermique à $-95°C$; il s'agit alors de la cristallisation de la forme métastable qui est suivie de sa transformation dans la forme stable. Malgré la difficulté de conserver la phase métastable jusqu'à sa fusion — qui n'a été observée qu'au cours de quelques expériences sur plusieurs

centaines — nous avons pu obtenir des indications sur sa chaleur latente de fusion : celle-ci est environ moitié de celle de la forme stable (4).

L'existence de cette phase cristalline est confirmée par des études aux rayons X. Des diagrammes de diffraction effectués sur un même dépôt, avant et après transformation d'une phase dans l'autre, sont représentés sur la figure 1. Le cliché 1 correspond à la forme métastable, il est constitué de raies fortement ponctuées indiquant la formation de gros cristaux. Le cliché 2 est relatif à la forme stable, les raies continues de ce cliché montrent la présence de microcristaux de la phase stable qui résultent de l'éclatement des cristaux de la phase métastable. On vérifie que la liste des distances réticulaires de la forme métastable déterminée à partir du cliché 2, ne coïncide pas avec celle du toluène cristallin stable. Nous avons indexé le cliché 2 d'après les données de Biswas et Sirkar (6). Le cliché 1′ a été obtenu en opérant successivement sur le même dépôt, d'abord en phase métastable puis en phase stable; on peut faire une nette distinction entre les raies ponctuées (phase métastable) et les raies continues (phase stable). Ces études sont poursuivies en vue d'obtenir des renseignements sur la structure des deux phases cristallines.

En conclusion, par diffraction des rayons X et par mesures thermiques différentielles, nous avons confirmé l'existence du toluène vitreux et nous avons mis en évidence une phase cristalline métastable obtenue par échauffement de très petits échantillons de toluène vitreux.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) D. Turnbull et M. H. Cohen, *Modern aspects of the vitreous state*, London Butterworths, 1960.
(2) A. Defrain, *Métaux et Corrosion, Industries*, n° 438, 1962, p. 1.
(3) L. Bosio, A. Defrain et I. Épelboin, *J. Phys. Rad.*, 27, 1966, p. 61.
(4) M. Dupont, *Thèse 3e cycle*, Spécialité Cristallographie, Paris, 1968.
(5) A. Defrain et N. T. Linh, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1336.
(6) S. G. Biswas et S. C. Sirkar, *Indian J. Phys.*, 31, 1957, p. 141-145.

(Physique des Liquides et Électrochimie,
Groupe de Recherche n° 4 *du C. N. R. S.,*
associé à la Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la nature du processus explosif de la combustion de l'hydrogène à hautes pressions.* Note (*) de Mmes **Christiane Lalo-Kourilsky**, **Françoise Gaillard-Cusin**, MM. **Jean-Claude Boettner** et **Henri James**, présentée par M. Georges Chaudron.

La combustion explosive de l'hydrogène à hautes pressions peut être interprétée selon un phénomène essentiellement thermique. Le processus critique est cependant en dépendance directe de l'atteinte d'une valeur constante par la vitesse de la décomposition en phase homogène du peroxyde d'hydrogène, composé intermédiaire de dégénérescence de la réaction.

Le processus critique responsable de l'explosion de hautes pressions de l'hydrogène, associé à la mise en évidence, dans le diagramme pression-température, d'une limite d'explosion quasi parallèle à l'axe des pressions (*fig.*) [(1), (2)], n'a pas reçu, à notre connaissance, d'interprétation cinétique détaillée.

Le mécanisme en chaînes de la réaction hydrogène-oxygène implique, dans ces conditions, d'attribuer un rôle important au peroxyde d'hydrogène, produit intermédiaire primaire de l'évolution réactionnelle (1). Il a été montré récemment que l'étape prépondérante de formation de ce composé est l'acte de recombinaison du second ordre des radicaux peroxyles (3) :



$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2,$$

sa consommation s'effectuant par la réaction de décomposition en phase homogène :



$$H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M$$

qui conduit à la formation de deux radicaux oxhydriles, et par sa réaction de décomposition à la paroi.

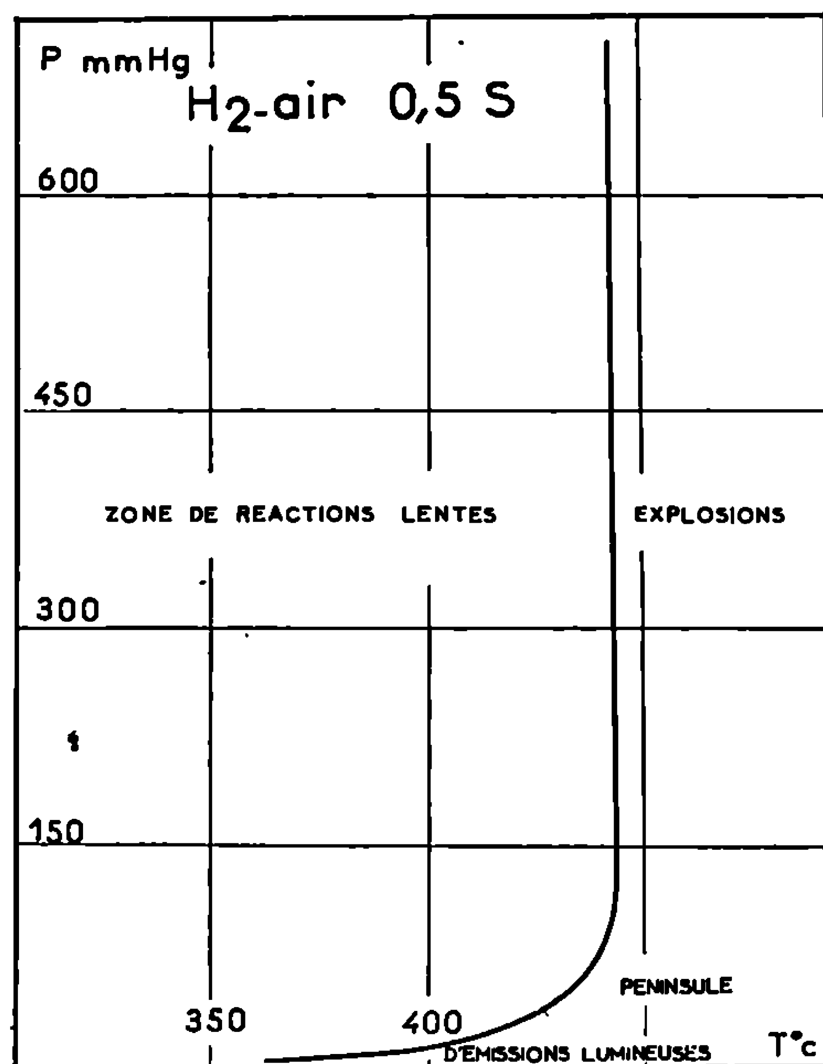
La « dégénérescence » du processus en chaînes, ainsi assurée par le peroxyde d'hydrogène, ne confère cependant à la réaction qu'un caractère de propagation accru mais *toujours linéaire* et *il est impossible, dans ces conditions, d'interpréter le phénomène explosif sans faire appel à la théorie thermique.*

L'étude de la thermicité de la réaction d'oxydation de l'hydrogène est en conséquence apparue comme un élément de base indispensable à la connaissance de la cinétique et de la nature physicochimique de l'explosion de hautes pressions de ce combustible.

La détection des élévations de température accompagnant l'évolution du système hydrogène-oxygène montre que, par opposition à *la réaction lente « subcritique » qui se produit sans effet thermique mesurable, la réaction*

explosive de hautes pressions s'accompagne d'une élévation de température importante et quasi simultanée à l'introduction du mélange gazeux dans l'enceinte réactionnelle.

L'évaluation du *bilan thermique global* de la réaction rend compte très favorablement de cette observation; en effet, l'*exothermicité* du processus en chaînes, critère indispensable à l'observation du phénomène explosif, est *conditionnée* par une *participation minimale*, au mécanisme réactionnel, de la réaction de décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène, relativement à sa réaction, généralement importante, de décomposition sur les parois du réacteur.



L'impossibilité de mettre en évidence, pour des conditions subcritiques, une élévation de température détectable, doit être alors attribuée à la probabilité, accrue dans ces conditions par rapport au processus homogène, du processus hétérogène de consommation du peroxyde d'hydrogène qui entraîne une *faible endothermicité* de la réaction globale.

Deux observations expérimentales complémentaires conduisent, en outre, à préciser le mécanisme réactionnel admis pour la réaction hydrogène-oxygène. Si les conditions initiales (pression et température) dans lesquelles s'effectue la réaction sont subcritiques, *l'évolution réactionnelle demeure négligeable en ce qui concerne la consommation des réactifs*. En outre, si on élève alors rapidement la température du réacteur au-delà de la valeur critique, *cette évolution ne semble pas pouvoir conduire à l'observation du phénomène explosif.*

Ces deux observations suggèrent l'existence d'un *processus d'auto-inhibition* de la réaction hydrogène-oxygène : ce phénomène apparaît devoir être attribué à la présence, immédiatement consécutive au début de la réaction, du peroxyde d'hydrogène au sein du milieu gazeux (3). On connaît l'influence inhibitrice de ce composé sur la réaction d'oxydation de l'hydrogène; cette inhibition, envisagée toutefois le plus généralement comme intervenant en phase homogène [(4), (5)], doit être considérée, dans ces conditions, sur la base d'une compétition, vis-à-vis de la paroi de silice, entre les réactions de chimisorption de l'hydrogène, dont procède l'étape d'initiation hétérogène du mécanisme en chaîne de la combustion de cet élément (3), et du peroxyde d'hydrogène.

Dans cette optique, la réaction de décomposition à la paroi de ce dernier composé a été explicitée selon le formalisme d'un *processus de chimisorption dissociative de la molécule de peroxyde d'hydrogène.*

L'ensemble de ces observations, qui feront l'objet d'un Mémoire détaillé ultérieur, permet de rendre compte du coefficient de température apparent considérable, sinon infini, mis en évidence le long de la limite d'explosion, de *caractère thermique*, de hautes pressions de l'hydrogène, dans la mesure où *le terme critique responsable de l'observation du phénomène explosif est la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en phase homogène.*

(*) Séance du 4 décembre 1968.
(1) C. Lalo-Kourilsky et H. James, *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 19, 1964, p. 1300-1353.
(2) J. C. Boettner, *Thèse de Spécialité*, Paris, 1968.
(3) C. Lalo-Kourilsky et H. James, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 5, 1967, p. 1775.
(4) R. R. Baldwin et P. Doran, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 1578.
(5) P. A. Giguere et L D. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5073.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CATALYSE. — *Influence de l'incorporation de thorium* ^{228}Th *sur les propriétés catalytiques de la thorine.* Note (*) de MM. **Maurice Beaumont**, **Bernard Claudel** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

La thorine, semi-conducteur de type *n* ou *p*, a été modifiée par incorporation de radiothorium ^{228}Th. L'étude de son activité catalytique dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone confirme entièrement les prédictions faites sur la base de la théorie électronique de la catalyse.

Nous avons étudié l'influence de la teneur en radiothorium ^{228}Th sur les propriétés catalytiques de thorines obtenues par décomposition thermique, soit du nitrate, soit de l'oxalate de thorium [1]; la réaction étudiée est l'oxydation du monoxyde de carbone [2].

A. Résultats obtenus sur la thorine a issue de la thermolyse du nitrate. — La thorine radioactive est préparée par incorporation de radiothorium dans la solution de nitrate initiale. Cette thorine est un semi-conducteur de type *p* et nous avons vérifié qu'elle le restait en présence du mélange gazeux réactionnel [3].

Le tableau I donne les résultats obtenus :

Tableau I.

R.	$v \times 10^8$.	$\frac{\Delta v}{v_0} = y$.
0	7	0
80	17,5	1,5
115	19,3	1,7
500	27,4	2,9
1 000	29,8	3,25
1 500	28,1	3
2 000	25,5	2,6

R, radioactivité spécifique en microcuries par gramme;
v, vitesse de la catalyse rapportée à l'aire de l'échantillon en moles $CO_2/s/m^2 ThO_2$.
$\Delta v/v_0$, variation relative de vitesse par rapport à la thorine naturelle.

Si nous portons $\Delta v/v_0$ en fonction de R, nous obtenons une courbe (*fig.* 1 *a*) présentant un maximum pour $R \mp 1$ mCi/g. Cette courbe est conforme aux prédictions établies théoriquement sur la base de la théorie électronique de la catalyse [4], qui expriment l'augmentation relative de vitesse, sous la forme

$$y = a\sqrt{R} - bR.$$

Effectivement, si nous portons $y/\sqrt{R}$ en fonction de $\sqrt{R}$ (*fig.* 2), nous obtenons bien une droite, avec

$$a \simeq 0,2, \qquad b \simeq 3,14.10^{-3}.$$

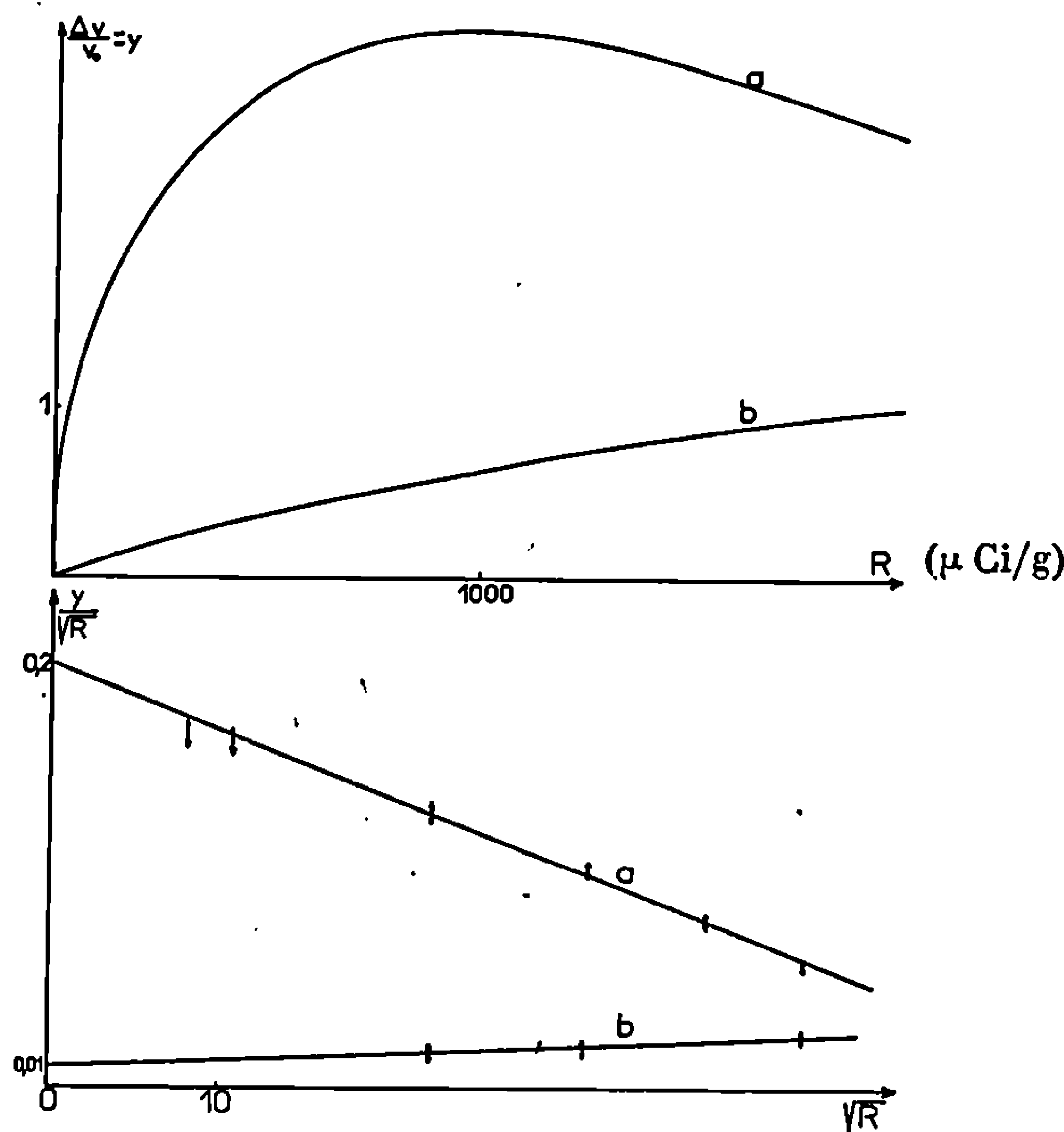


Fig. 1 et 2. — Variation relative de la vitesse de la catalyse en fonction de la radioactivité spécifique.

B. Résultats obtenus sur la thorine B issue de la thermolyse de l'oxalate. — L'oxalate de thorium contenant le radiothorium est décomposé *in situ*, puis réduit par l'hydrogène selon le protocole précédemment mis au point au laboratoire ([5]). La thorine ainsi obtenue est un semi-conducteur *n*, et le reste en présence du mélange gazeux réactionnel.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau II :

Tableau II.

(Même signification des symboles que pour le tableau I.)

R.	$v \times 10^8$.	$\frac{\Delta v}{v_0} = y$.
0	47	0
500	64	0,36
1 000	75	0,6
2 000	94	1

Si nous portons $\Delta v/v_0$ en fonction de R, nous obtenons cette fois une courbe continûment croissante (*fig.* 1 *b*).

D'après la théorie de Wolkenstein et coll. ([4]), l'augmentation relative de vitesse est de la forme

$$y = a'\sqrt{R} + b'R.$$

Effectivement, si nous portons $y/\sqrt{R}$ en fonction de $\sqrt{R}$, nous obtenons bien une droite (*fig.* 2), avec

$$a' \simeq 0{,}01, \qquad b' \simeq 2{,}8.10^{-4}.$$

En conclusion, les prévisions théoriques faites sur la base de la théorie électronique de la catalyse s'appliquent exactement à nos catalyseurs.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) B. Claudel, *Thèse*, Lyon, 1962.
(2) M. Beaumont, *Thèse*, Lyon (à paraître).
(3) B. Claudel, F. Juillet, Y. Trambouze et J. Véron, *Proc. Third Intern. Cong. Catalysis*, Amsterdam, 1964, North Holland Pub. Ed., p. 214.
(4) V. G. Baru et Th. Wolkenstein, *Bull. Acad. Se. U. S. S. R.*, Div. Chem. Science, 11, 1964, p. 1843.
(5) M. Breysse, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 367.

(*C. N. R. S., Institut de Recherches sur la Catalyse,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CATALYSE. — *Optimisation des réacteurs adiabatiques à plusieurs lits avec refroidissement intermédiaire par injection de réactif frais.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Malengé**, présentée par M. Maurice Letort.

La possibilité de mettre en œuvre, grâce aux ordinateurs, des méthodes d'optimisation complexes entraîne parfois les auteurs à oublier cette règle première qu'à l'optimum les dérivées premières doivent s'annuler. En s'appuyant sur cette règle, nous proposons un algorithme simple pour résoudre un problème qui n'avait reçu jusqu'alors que des solutions compliquées et approchées.

Introduction. — Pour améliorer le rendement des réactions catalytiques exothermiques, on sait depuis longtemps qu'il faut fractionner la masse du catalyseur en plusieurs lits que le mélange réactionnel traverse successivement, mais avec refroidissement entre les lits; ce refroidissement peut être obtenu, soit dans des échangeurs, soit par injection d'un gaz inerte et froid, soit par injection de réactif frais. Dans cette Note, nous étudions l'optimisation d'une suite de trois lits catalytiques adiabatiques avec préchauffage et refroidissement intermédiaire par injection de réactif frais. La figure 1 montre le schéma de principe du fonctionnement de ce réacteur : λ_i est la fraction du débit qui traverse le lit i $(0 \leqq \lambda_3 \leqq \lambda_2 \leqq \lambda_1 = 1)$, g et t représentent un avancement et une température réduits de telle façon qu'à l'entrée du réacteur $g = t = 0$ et que l'adiabaticité du fonctionnement du $i^{\text{ième}}$ lit se traduise par

$$t = g + t_i - g_i, \tag{1}$$

g_i et t_i étant les conditions à l'entrée du lit (on notera g'_i et t'_i celles à la sortie).

Si l'on appelle $R(g, t)$ la vitesse de la réaction et si δ et μ sont deux paramètres économiques liés aux prix du catalyseur et de la calorie par rapport au prix du produit fabriqué, la fonction à minimiser s'écrit :

$$F = \int_{g_1}^{g'_1}\left(1 - \frac{\delta}{R(g, t)}\right) dg + \lambda_2 \int_{g_2}^{g'_2}\left(1 - \frac{\delta}{R(g, t)}\right) dg + \lambda_3 \int_{g_3}^{g'_3}\left(1 - \frac{\delta}{R(g, t)}\right) dg - \mu\lambda_3 t_3. \tag{2}$$

On trouvera des détails sur les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette fonction dans un article [1] dont nous avons conservé les notations. Nous garderons également l'exemple d'application traité dans cet article : l'oxydation de SO_2 en SO_3 dont la cinétique a été étudiée par Calderbank [2] et qui conduit à la loi de vitesse :

$$R(g, t) = r_1(g)\, e^{-\frac{a_1}{1+bt}} - r_2(g)\, e^{-\frac{a_2}{1+bt}}, \tag{3}$$

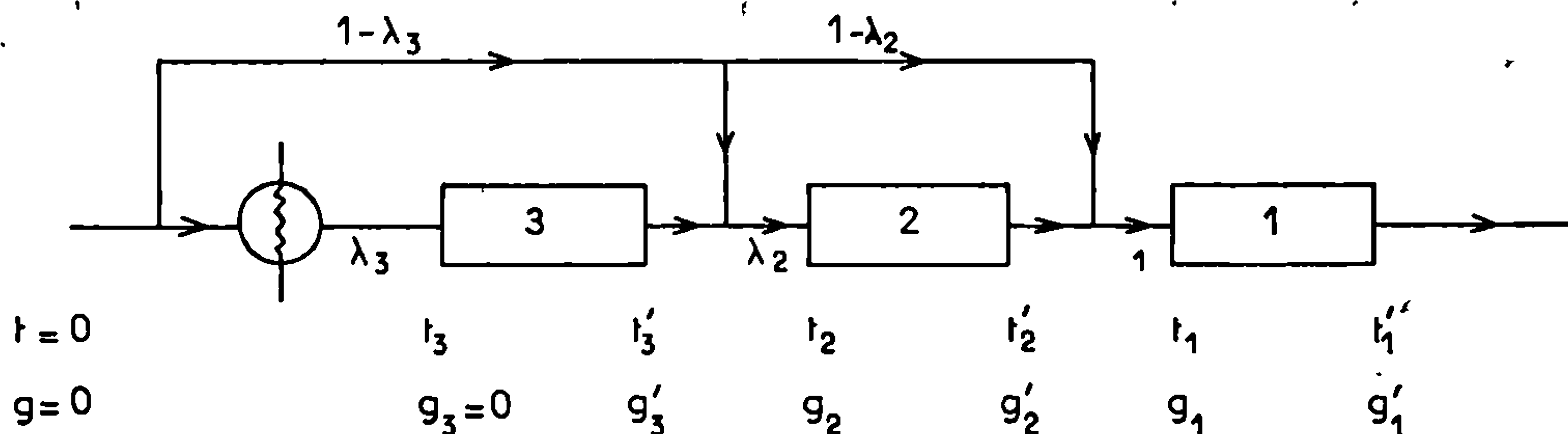
a_1, a_2 et b sont des paramètres qui dépendent de l'alimentation; $r_1(g)$ et $r_2(g)$ sont deux fonctions de g assez complexes et dont l'expression exacte n'est pas nécessaire pour la suite de l'exposé.

Difficultés du problème. — Les bilans de matière et de chaleur lors des mélanges entre les lits 3-2 et 2-1 s'écrivent

$$(4a)\qquad \begin{cases} \lambda_3 g'_3 = \lambda_2 g_2, \\ \lambda_3 t'_3 = \lambda_2 t_2; \end{cases}$$

$$(4b)\qquad \begin{cases} \lambda_2 g'_2 = g_1, \\ \lambda_2 t'_2 = t_1. \end{cases}$$

En ajoutant les conditions d'adiabaticité (1) et le fait que $g_3 = 0$, on s'aperçoit que F est une fonction de six variables indépendantes. Ce nombre



élevé de variables est une des difficultés du problème, car il rend difficile la recherche de l'optimum (qui croît environ en 10^n, n étant le nombre de variables) et il augmente la possibilité de présence de plusieurs maximums.

La deuxième difficulté tient à ce que les courbes isovitesses sont très serrées au voisinage de la courbe d'équilibre; le calcul numérique des intégrales $\int_{g_i}^{g'_i} dg/R(g, t)$ est donc long et peu précis car la dérivée de la fonction $1/R(g, t)$ est grande au voisinage de la borne supérieure d'intégration.

On trouve dans la littérature de nombreux essais de résolution de ce problème : parmi les plus anciens, ceux de Aris et coll. [(1), (3), (4)] s'appuyant sur la programmation dynamique et dont nous avons pu montrer (5) le manque de rigueur; parmi les plus récents, ceux de Buzzi Ferraris [(6), (7)] utilisant une méthode de recherche directe et de Pingault (8) utilisant la programmation dynamique, essais sur lesquels nous reviendrons en conclusion.

Aucun ne se livre au travail que nous résumons ci-dessous et qui consiste à annuler les dérivées premières de la fonction économique, ce qui conduit à des conditions nécessaires que doit satisfaire le réacteur optimal.

Conditions nécessaires d'optimalité. — Si l'on choisit comme variables indépendantes g'_1, g'_2, g'_3, λ_2, t_3 et $z = \lambda_3 t_3$, (2) devient

$$(5) \quad F = \int_{\lambda_2 g'_2}^{g'_1} \left(1 - \frac{\delta}{R(g, t)}\right) dg + \lambda_2 \int_{\frac{z g'_3}{\lambda_2 t_3}}^{g'_2} \left(1 - \frac{\delta}{R(g, t)}\right) dg + \frac{z}{t_3} \int_0^{g'_3} \left(1 - \frac{\delta}{R(g, t)}\right) dg - \mu z,$$

avec

$$t = g + z \quad \text{dans le lit n° 1,}$$

$$t = g + \frac{z}{\lambda_2} \quad \text{» lit n° 2,}$$

$$t = g + t_3 \quad \text{» lit n° 3.}$$

En appelant R_i et $R_{i'}$ les vitesses à l'entrée et à la sortie du $i^{\text{ième}}$ lit, le lecteur pourra vérifier que

$$(6) \qquad \frac{\partial F}{\partial g'_1} = 0 \quad \text{entraine} \quad R_{1'} = \delta;$$

$$(7) \qquad \frac{\partial F}{\partial g'_2} = 0 \quad \text{entraine} \quad R_{2'} = R_1;$$

$$(8) \qquad \frac{\partial F}{\partial g'_3} = 0 \quad \text{entraine} \quad R_{3'} = R_2;$$

$$(9) \qquad \frac{\partial F}{\partial t_3} = 0 \quad \text{entraine} \quad \int_0^{g'_3} G(g, t_3)\, dg = \frac{g'_3}{R_{3'}};$$

$$(10) \qquad \frac{\partial F}{\partial \lambda_2} = 0 \quad \text{entraine} \quad \int_{g_2}^{g'_2} G\left(g, \frac{z}{\lambda_2}\right) dg = \frac{g'_2}{R_{2'}} - \frac{g_2}{R_2},$$

avec

$$(11) \qquad G(g, x) = \frac{R(g, g+x) - \dfrac{bx}{[1 + b(g+x)]^2}\left[a_1 r_1 e^{-\frac{a_1}{1+b(g+x)}} - a_2 r_2 e^{-\frac{a_2}{1+b(g+x)}}\right]}{R^2(g, g+x)}.$$

La condition (6) a une signification évidente du point de vue économique (coût marginal); les conditions (7) et (8) sont classiques en théorie des réacteurs (à l'optimum les vitesses doivent être égales après et avant un mélange); les conditions (9) et (10) sont plus difficiles à interpréter; la condition $\partial F/\partial z = 0$ n'a pas été exploitée car elle fait intervenir trop de variables indépendantes.

Exploitation de ces conditions. — La complexité de la loi de vitesse (2) empêche l'exploitation analytique des conditions d'optimalité pour calculer l'optimum. Par contre, leur exploitation lors de la recherche de cet optimum sur ordinateur diminue notablement le volume des calculs et augmente fortement la probabilité d'aboutir au résultat correct. On peut conduire les calculs de la façon suivante :

a. se donner une valeur de t_3;

b. calculer la valeur de g'_3 qui satisfait (9); ceci détermine le lit n° 3;

c. calculer la valeur de g_2 qui satisfait (8); ceci donne la valeur de λ_3/λ_2 d'après (4 *a*), d'où la valeur de $z/\lambda_2 = \lambda_3 t_3/\lambda_2$;

d. calculer la valeur de g'_2 qui satisfait (10); ceci détermine le lit n° 2;

e. calculer la valeur de g_1 qui satisfait (7);

f. calculer la valeur de g'_1 qui satisfait (6); ceci détermine le lit n° 1.

On arrive ainsi à déterminer l'ensemble du réacteur, donc la fonction économique F comme une fonction d'une seule variable t_3 qu'il suffit alors d'optimiser par la méthode du nombre d'or.

Cette méthode doit son efficacité à deux raisons : la première est qu'elle s'intéresse aux variables séquentiellement et non pas simultanément; la seconde, qu'elle diminue le nombre de calculs d'intégrales en les remplaçant par des recherches de points isovitesses, ce qui se fait beaucoup plus rapidement.

Conclusion. — L'exploitation de l'annulation des dérivées premières à l'optimum nous a permis de proposer une méthode rapide de résolution de ce problème complexe; ces conditions nous ont permis également de vérifier numériquement que les méthodes proposées antérieurement [(1), (6), (7), (8)] ne conduisent pas à l'optimum car elles ne satisfont pas à ces conditions.

Il est de plus évident que certaines des relations que nous avons soulignées dans cette Note peuvent être généralisées quels que soient le nombre de lits et le mode de refroidissement intermédiaire.

Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat DGRST n° 67 01 045.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) K. Y. Lee et R. Aris, *I. & E.C. Proc. Des. Dev.*, 2, 1963, p. 300.
(2) P. H. Calderbank, *Chem. Eng. Prog.*, 49, 1953, p. 585.
(3) R. Aris, *The optimal design of chemical reactors*, Academic Press, New-York, 1961.
(4) R. Aris, *Introduction to the analysis of chemical reactors*, Prentice Hall, New York, 1965.
(5) J.-P. Malengé et J. Villermaux, *I. & E.C. Proc. Des. Dev.*, 6, 1967, p. 535.
(6) G. Buzzi Ferraris, *Ing. Chim. Ital.*, 4, 1968, p. 5.
(7) G. Buzzi Ferraris, *Ing. Chim. Ital.*, 4, 1968, p. 31.
(8) L.-M. Pingault, *Thèse*, Paris, 1967.

(Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S.,
École Nationale Supérieure des Industries chimiques.
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement polarographique du nickel en présence de diéthylènetriamine.* Note (*) de M. **Jean Piro**, présentée par M. Georges Champetier.

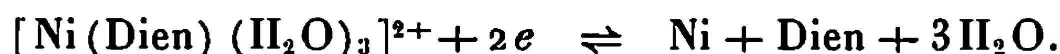
La décharge du nickel sur une électrode à gouttes de mercure en présence de diéthylènetriamine a été étudiée; compte tenu des résultats obtenus et des théories précédentes avancées, un schéma de la réaction à l'électrode a pu être donné.

L'étude du comportement polarographique du nickel en présence d'amines montre que les complexes formés dans ces solutions sont réduits à des potentiels plus positifs que l'ion métallique simple. Ceci indique que la réaction de décharge, dans ces cas, est plus facile qu'à partir de l'ion hydraté. Pour l'ammoniac, la pyridine et l'éthylène diamine, Vlcek [1] considère qu'il s'agit en premier lieu d'une réduction directe du complexe avec formation d'un composé ayant la même formule mais où le nickel serait zéro-valent. Ce complexe se décomposerait très rapidement avec formation à l'électrode à gouttes d'un amalgame de nickel. Mark [[2], [3]] et Olson [4] ont abouti à la même conclusion en ce qui concerne l'existence d'un complexe du métal zéro-valent, mais ils ont également cherché à élucider les raisons profondes pour lesquelles la réduction du nickel est tellement plus facile dans ces conditions. L'étude entreprise ici sur la réduction du nickel en présence de diéthylènetriamine permet de tirer des conclusions concernant le mécanisme de cette réaction.

La diéthylènetriamine a été distillée trois fois et sa pureté vérifiée polarographiquement avant utilisation. Les autres solutions ont été préparées à partir de produits purs pour analyse. Dans toute la série de mesures, la température a été maintenue à une valeur constante (25°C), ainsi que la force ionique (0,1 M), cette dernière par addition de $NaClO_4$.

En présence d'un excès de diéthylènetriamine par rapport au nickel (10^{-3} M), mais à des pH inférieurs à 6 où la concentration du coordinat libre (Dien) est de l'ordre de 10^{-3} M, on observe comme dans le cas des autres amines, un palier à un potentiel plus positif que pour le nickel en milieu non complexant. D'autre part, alors que ce dernier palier en milieu perchlorate 0,1 M est irréversible (le coefficient de transfert $\alpha = 0,4$ et la constante de vitesse du processus est donnée par $\log k_f^0 = -16,82$), en présence du complexe le palier indique une réaction réversible. En effet, α est sensiblement égal à 1 et pour toute la courbe on vérifie $\bar{i} = kh^{1/2}$ où $\bar{i}$ est le courant moyen et h la hauteur de la colonne de mercure. Dans ce domaine de pH, la courbe donnant la variation du potentiel de demi-

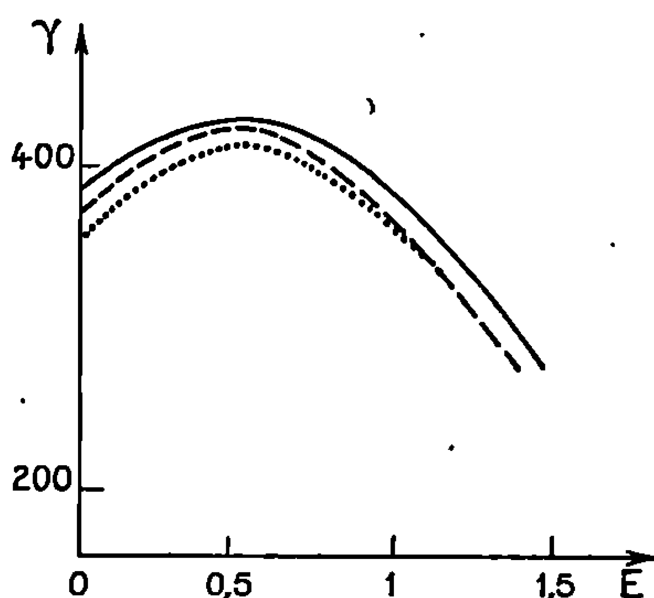
palier en fonction du logarithme de la concentration (Dien) montre que l'équilibre à l'électrode est le suivant :



$$[Ni(Dien)(H_2O)_3]^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni + Dien + 3H_2O.$$

Par ailleurs, comme l'indique la figure 1 donnant la variation de la tension interfaciale mercure-solution avec le potentiel, on constate que le complexe $[Ni(Dien)(H_2O)_3]^{2+}$ doit être adsorbé à la surface de l'électrode dans le domaine de potentiel situé avant celui où a lieu la réduction.

A des pH plus élevés, lorsque la concentration en Dien est plus grande, on observe un palier avec un large maximum à un potentiel plus négatif que celui du nickel seul. Le maximum peut être supprimé en abaissant la concentration du nickel et par addition de suppresseurs connus comme



Variation de la tension interfaciale en fonction du potentiel.

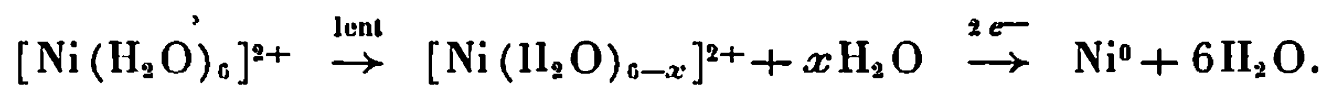
Courbe continue : Solution 0,1 M en $NaClO_4$.

Courbe en trait discontinu : Solution 0,1 M $NaClO_4$ + 0,01 M diéthylènetriamine.

Courbe en pointillés : Solution 0,1 M $NaClO_4$ + diéthylènetriamine + Ni. 10^{-4} M.

le triton X 100 ou la gélatine. Le palier est irréversible mais semble correspondre à la décharge d'un complexe du nickel contenant plus d'un coordinat.

Les résultats obtenus dans le cas du palier dû au complexe $[Ni(Dien)(H_2O)_3]^{2+}$ montre que la réaction de transfert d'électrons est facilitée par la présence du coordinat comme dans le cas des autres complexes aminés. On sait [(5), (6)] qu'en présence d'un milieu non complexant, la décharge du nickel est précédée par une dissociation partielle, lente, d'un complexe hydraté du nickel suivant le schéma

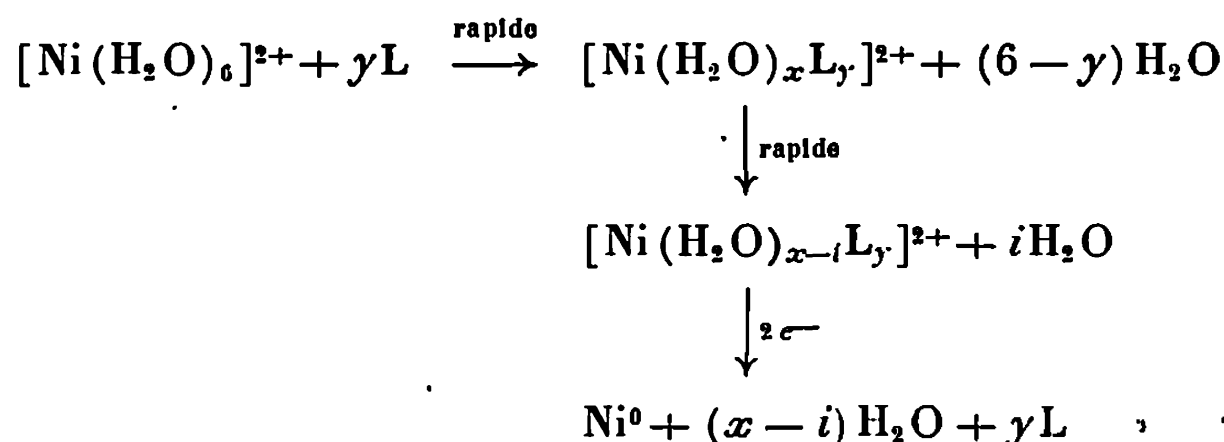


$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow{\text{lent}} [Ni(H_2O)_{6-x}]^{2+} + xH_2O \xrightarrow{2e^-} Ni^0 + 6H_2O.$$

D'après Mark (3), la forme réductible serait $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$, mais il n'apporte aucune preuve véritable à cette hypothèse.

Connik (7) a montré que la présence de coordinats autres que l'eau dans la première sphère de coordination de certains métaux pouvait accroître la labilité des molécules d'eau encore liées. Dans ce cas, et en représentant par L chaque fonction amine du coordinat qui se lie à l'ion

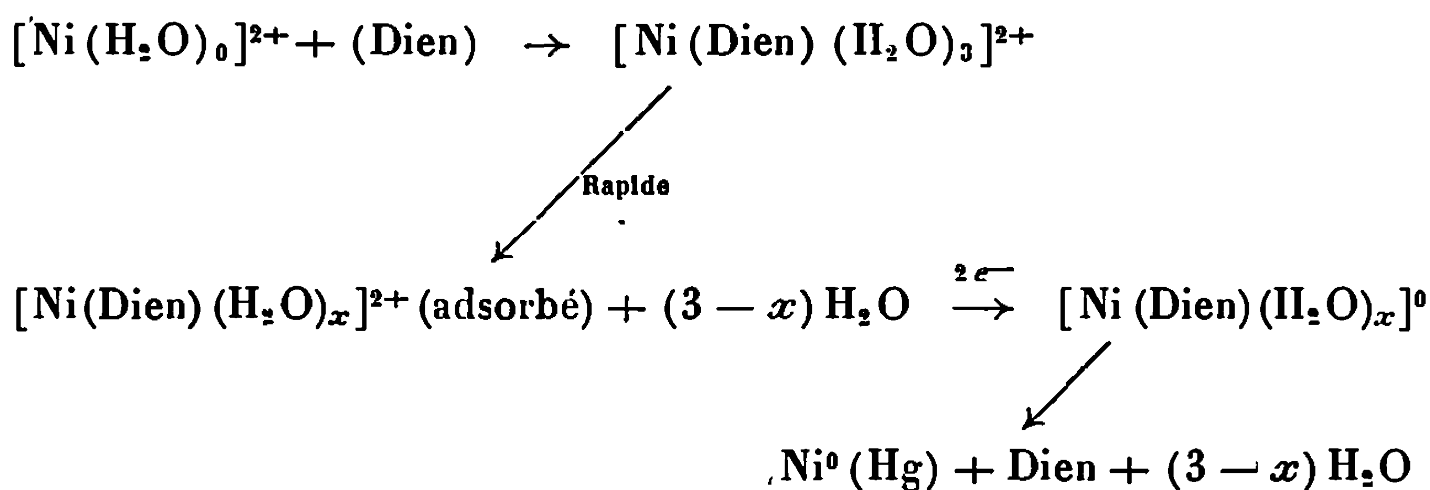
métallique central, on peut écrire la réaction de l'électrode de la manière suivante :



$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + yL \xrightarrow{\text{rapide}} [Ni(H_2O)_xL_y]^{2+} + (6-y)H_2O$$
$$\downarrow \text{rapide}$$
$$[Ni(H_2O)_{x-i}L_y]^{2+} + iH_2O$$
$$\downarrow 2e^-$$
$$Ni^0 + (x-i)H_2O + yL$$

L'étape déterminante du point de vue cinétique est donc activée et devient rapide par rapport au processus de transfert d'électrons proprement dit. Ceci explique la réversibilité de la réaction mais pas le déplacement considérable de quelques 200 mV du potentiel de demi-palier et de toute la courbe vers des valeurs plus positives. On pourrait admettre que l'adsorption, avant la décharge, du complexe $[Ni(Dien)(H_2O)_x]^{2+}$, qui a été mise en évidence par les courbes électrocapillaires, puisse entraîner un certain déplacement de la courbe, mais on doit également supposer que la raison évoquée par Vlcek ([1]) pour expliquer le déplacement, dans le cas d'autres complexes aminés, s'applique à la diéthylènetriamine. En effet, si, d'une part, l'adsorption doit pouvoir faciliter la réduction grâce à l'influence du champ électrique de la région de la couche de Helmholtz, une réduction avec formation de $[Ni(Dien)(H_2O)_x]^0$, comme produit primaire de la réaction, doit agir dans le même sens, les changements structuraux étant minimisés.

On peut donc en conclusion schématiser le processus à l'électrode de la manière suivante :



$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + (Dien) \rightarrow [Ni(Dien)(H_2O)_3]^{2+}$$
$$\swarrow \text{Rapide}$$
$$[Ni(Dien)(H_2O)_x]^{2+}(\text{adsorbé}) + (3-x)H_2O \xrightarrow{2e^-} [Ni(Dien)(H_2O)_x]^0$$
$$\swarrow$$
$$Ni^0(Hg) + Dien + (3-x)H_2O$$

(*) Séance du 13 novembre 1968.

([1]) A. A. Vlcek, *Z. Elecirochem.*, 61, 1957, p. 1014.
([2]) M. B. Mark Jr et C. M. Reilley, *J. Electroanal. Chem.*, 35, 1963, p. 195.
([3]) M. B. Mark Jr, *J. Electroanal. Chem.*, 8, 1964, p. 253.
([4]) D. C. Olson, *Anal. Chem.*, 14, 1967, p. 14.
([5]) J. Dandoy et L. Gierst, *J. Electroanal. Chem.*, 2, 1961, p. 116.
([6]) E. Verdier et F. Rouelle, *J. Chim. Phys.*, 61, 1965, p. 297.
([7]) R. E. Connik, T. J. Swift et E. E. Censer, 142e *meeting of the American Chemical Society inorganic division*, Atlantic City.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Application de la théorie des distributions à l'étude de processus électrochimiques.* Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

L'équation fondamentale de transfert de masse, en rapport avec de nombreux processus électrochimiques, est modifiée en introduisant une distribution représentative de sources de composés électroactifs. On étudie un cas particulier de phénomènes électroanalytiques linéaires.

Divers processus électrochimiques ont été analysés théoriquement jusqu'à présent à l'aide d'une représentation fonctionnelle, soit en effectuant des approximations sur les phénomènes physiques, soit en employant une théorie mathématique non adéquate pour résoudre les problèmes posés. On se propose de reprendre l'étude de certains processus, en particulier ceux de l'électrochimie analytique, en utilisant une description faisant appel à la théorie des distributions [(1), (2)].

L'équation fondamentale de transfert de masse, qui intervient dans l'étude des phénomènes électroanalytiques, s'écrit, pour un constituant de concentration $C(x, y, z, t)$ (3) :

$$(1) \qquad \left[\frac{\partial}{\partial t} + (\vec{v}\nabla) - D\Delta\right]C - uez\nabla(C\nabla V) = 0,$$

$\vec{v}$ est la vitesse de l'électrolyte ; D le coefficient de diffusion; u la mobilité; z la valence et V le potentiel du champ électrique. On suppose que cette équation reste valable lorsque C devient une distribution. On peut déterminer la concentration C et le potentiel V en adjoignant à l'équation (1) les équations de Navier-Stokes, l'équation de Poisson et en tenant compte des conditions initiales et aux limites du système électrochimique considéré. Divers cas particuliers ont ainsi été résolus [(4), (5)].

L'équation (1) peut être complétée en considérant des sources de composés, ioniques ou non, qui dans de nombreux cas seront des distributions. Ainsi, par exemple, dans le cas de dissolution électrochimique d'une électrode ou d'apport par diffusion à travers une membrane mince servant d'électrode, on peut représenter la densité de source par une distribution, éventuellement fonction du temps, définie sur la surface de l'électrode. De manière générale, si l'on appelle $Q(x, y, z, t)$ la densité de source de composé au sein de l'électrolyte étudié, ou sur une surface délimitant cet électrolyte, l'équation (1) devient

$$(2) \qquad \left[\frac{\partial}{\partial t} + (\vec{v}\nabla) - D\Delta\right]C - uez\nabla(C\nabla V) = Q(x, y, z, t).$$

On peut naturellement envisager des cas plus complexes comportant des réactions chimiques entre divers composés présents dans l'électrolyte; $Q(x, y, z, t)$ dépend alors des concentrations respectives des autres constituants.

DIFFUSION LINÉAIRE. — On considère le cas d'une électrode plane, située en $x = 0$, plongée dans un électrolyte semi-infini. On suppose que le composé fourni par l'électrode est représenté par la distribution $F(t)\,\delta(x)$, où $\delta(x)$ est la distribution de Dirac. En négligeant la migration et la convection l'équation (2) devient

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] C(x, t) = F(t)\,\delta(x). \tag{3}$$

On cherche une solution de l'équation (3) pour $t > 0$ et pour une distribution initiale donnée $C(x, 0) = C^0(x)$. Soient $A(x, t)$ et $G(t)$, les fonctions $C(x, t)$ et $F(t)$ prolongées par o pour $t < 0$. La formule de dérivation au sens des distributions donne pour l'équation (3) :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] A(x, t) = G(t)\,\delta(x) + C^0(x)\,\delta(t). \tag{4}$$

D'autre part, on peut considérer $A(x, t)$ définie pour $-\infty < x < \infty$ par suite de la symétrie par rapport à $x = 0$. On suppose de plus que les distributions données sont tempérées. Soient alors les transformées de Fourier par rapport à x :

$$\mathcal{F}_x[A(x, t)] = a(\alpha, t), \qquad \mathcal{F}_x[C^0(x)] = c^0(\alpha).$$

La solution image de l'équation (4) donne

$$a(\alpha, t) = G(t) \overset{(t)}{\star} Y(t)\,e^{-4\pi^2 D\alpha^2 t} + c^0(\alpha)\,e^{-4\pi^2 D\alpha^2 t},$$

où $\delta = Y'$ et le symbole $\star$ représente le produit de convolution. On obtiendra diverses expressions de l'original $A(x, t)$ selon que l'on opère à courant contrôlé ou à potentiel régulé; l'équation de Nernst ou les conditions de cinétique électrochimique permettront la détermination de $F(t)$ selon qu'il s'agira de système lent ou rapide.

(*) Séance du 4 décembre 1968.
(1) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, Hermann, Paris, 1966.
(2) L. SCHWARTZ, *Méthodes mathématiques pour les sciences physiques*, Hermann, Paris, 1961.
(3) B. LEVICH, *Acta Physicoch., U. R. S. S.*, 17, nos 5-6, 1942, p. 257.
(4) P. DELAHAY, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience, 1954.
(5) P. ZUMAN et I. M. KOLTHOFF, *Progress in polarography*, Interscience, 1962.

*(Laboratoire de Physique générale,
9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure du pouvoir thermoélectrique des électrolytes solides de la famille des zircones. Application au transport d'oxygène sous gradient thermique.* Note (*) de MM. **Gérard Stein**, **Albert Lecante**, **Michel Guillou** et **Jacques Millet**, présentée par M. Georges Champetier.

En vue d'une application aux dispositifs de suroxygénation de l'air à haute température, les auteurs ont étudié le pouvoir thermoélectrique total des zircones stabilisées en phase cubique. Après une description d'un montage expérimental original, ils donnent la valeur du pouvoir thermoélectrique total en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Il est nécessaire, pour le développement du procédé de conversion magnétohydrodynamique, d'obtenir des flammes à haute température d'une manière économique. Deux méthodes sont utilisables : soit élever la température de l'air apporté au brûleur, soit enrichir l'air en oxygène. Il est possible d'effectuer ces deux opérations successivement ([1]).

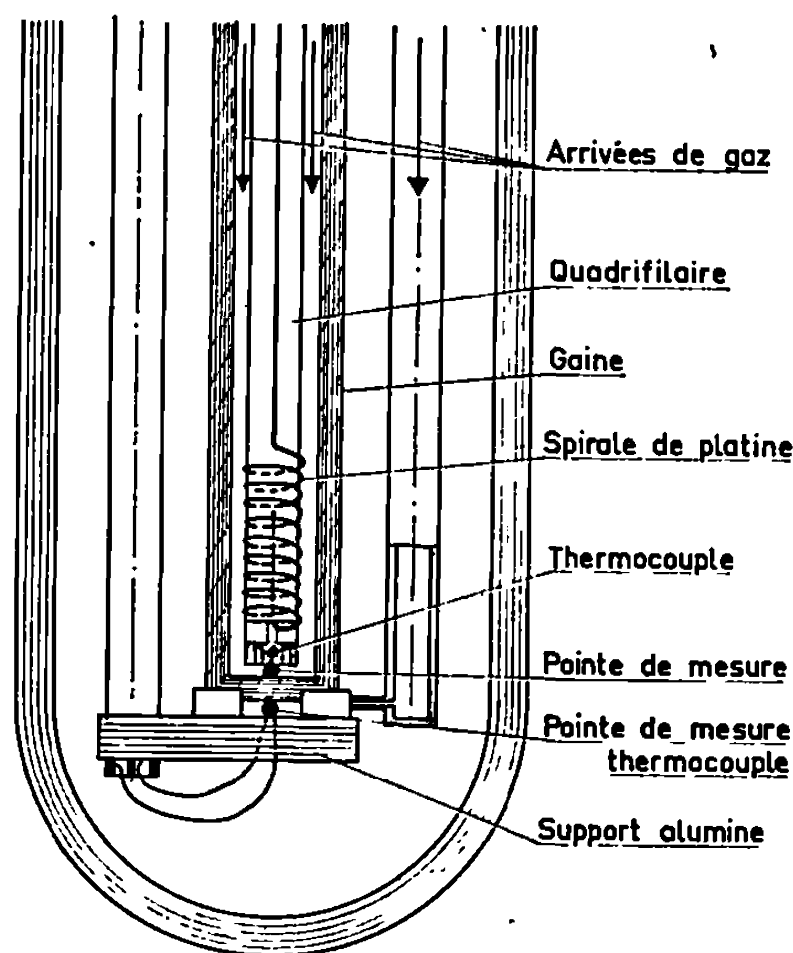


Fig. 1. — Schéma de principe de la cellule de mesure.

Nous allons montrer comment on peut suroxygéner de l'air préchauffé en utilisant comme seule source d'énergie l'enthalpie libre des gaz de combustion en sortie de tuyère.

Lorsque l'on fait passer de part et d'autre d'un tube d'une céramique dont la conductivité est totalement ionique par ions O^{2-}, deux gaz ayant les mêmes pressions partielles d'oxygène mais des températures différentes, le gaz chaud s'enrichit en oxygène aux dépens du gaz froid. Pour obtenir ce type de phénomène il faut métalliser les deux faces de la céramique et

court-circuiter les deux électrodes ainsi obtenues par un conducteur électronique (conducteur métallique).

Dans ces conditions, le transfert d'oxygène se fait par l'intermédiaire des ions O^{2-} qui sont mobilisés sous l'action du champ électrique induit par le gradient thermique (pouvoir thermoélectrique du matériau).

Des échanges du même type sont possibles au moyen de céramiques à conduction mixte, électronique-ionique, sans faire intervenir de métalli-

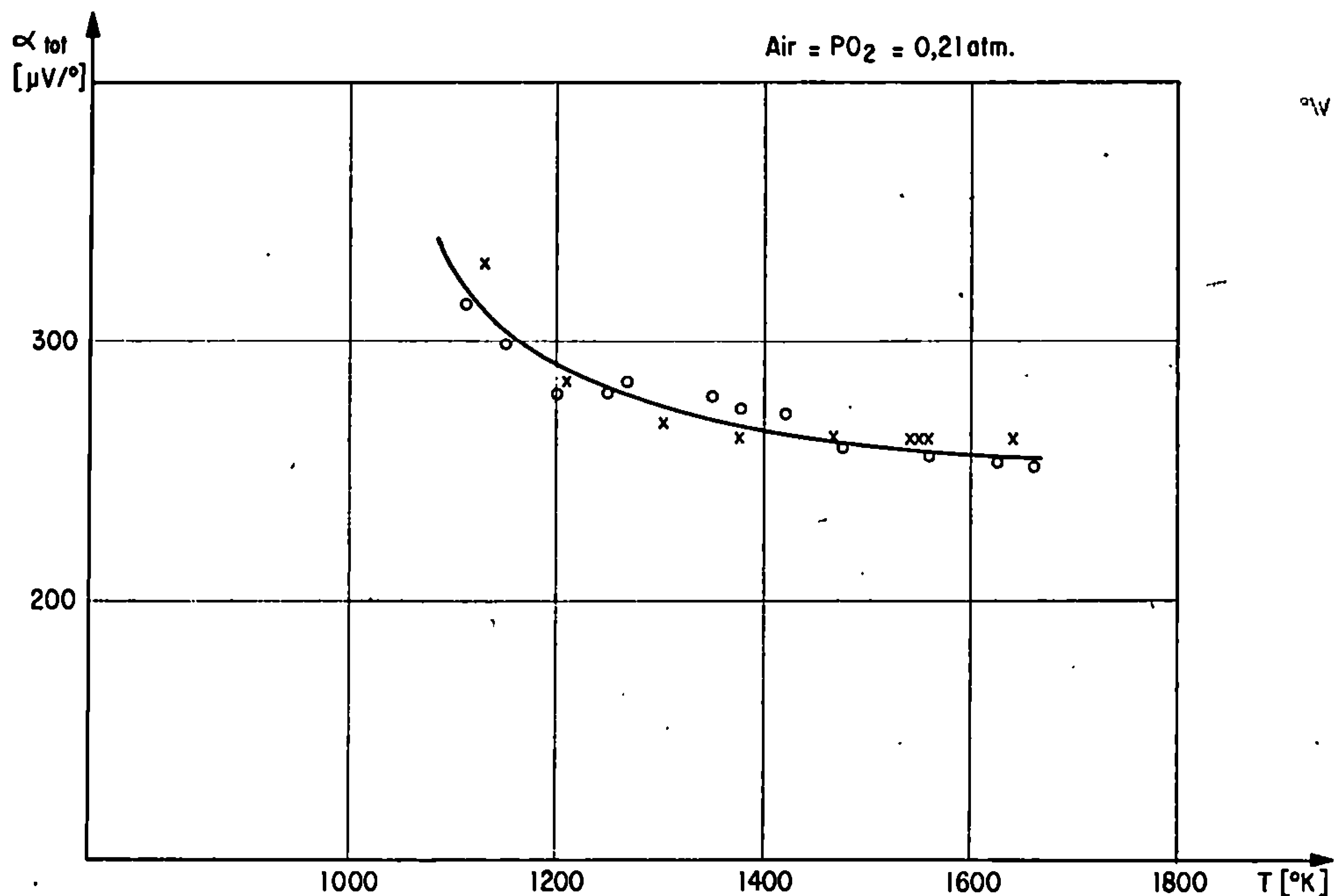


Fig. 2. — Variation du pouvoir thermoélectrique de $(ZrO_2)_{0,85}(CaO)_{0,15}$ avec la température sous air.

sation et de court-circuit électronique externe, le courant ionique par ions O^{2-} pouvant alors se boucler à l'intérieur même du matériau du fait de l'existence d'une conduction électronique.

Nous présenterons ici les résultats expérimentaux obtenus sur un électrolyte solide constitué de zircone stabilisée à 15 % en mole de chaux, dont la conduction électrique est entièrement ionique dans la gamme de températures 1000-1800°K [(2), (3), (4)].

Dans ce type d'électrolyte solide le flux d'oxygène dû à la décharge anodique des ions O^{2-} est proportionnel au courant électrique débité par la pile thermoélectrique ainsi constituée, c'est-à-dire à la f. é. m. E induite entre les deux faces de la céramique du fait de l'écart de température, avec

$$E = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{tot}\, dT,$$

où α_{tot} est le pouvoir thermoélectrique total de la céramique à la température T.

Préalablement à toutes mesures de débit d'oxygène, nous avons procédé à l'étude de α_{tot} et de sa variation en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Le dispositif expérimental est schématisé par la figure 1. Il comprend une gaine en $(ZrO_2)_{0,85}$-$(CaO)_{0,15}$, le fond de cette gaine étant métallisé

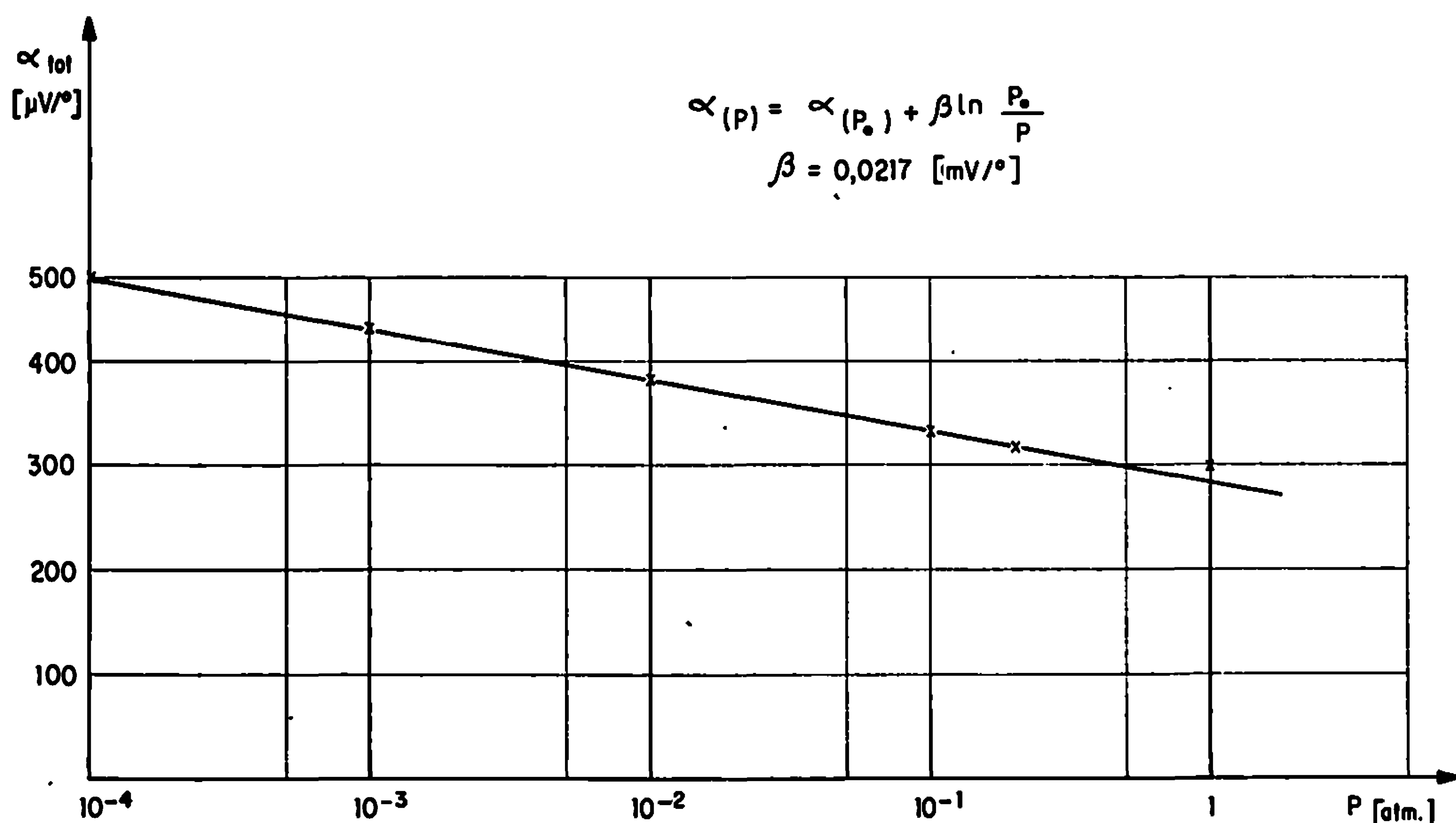


Fig. 3. — Variation du pouvoir thermoélectrique α_{tot} en fonction de la pression partielle d'oxygène P, à la température T = 1300°K.

intérieurement et extérieurement de manière à permettre la mesure de la force électromotrice au moyen de deux électrodes en platine.

L'extérieur de la gaine est balayé par le gaz froid et l'intérieur par le gaz chauffé à l'aide d'une résistance en platine enroulée sur un quadrifilaire en alumine.

Deux thermocouples situés au voisinage des électrodes permettent de mesurer les températures. Ce montage est disposé à l'intérieur d'un four qui permet de faire varier la température moyenne de 1000 à 1800°K et la résistance en platine permet de faire varier la surchauffe de l'air de 0 à 100°K.

La figure 2 représente la variation du pouvoir thermoélectrique total mesuré dans l'air entre 1000 et 1800°K en fonction de la température. Celui-ci décroît très lentement avec la température.

La figure 3 représente pour la température de 1300°K la variation à température constante du pouvoir thermoélectrique total en fonction de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère gazeuse entourant l'échan-

tillon, pour une gamme de pressions partielles d'oxygène de 1 à 10^{-4} atm (mélange oxygène-argon).

Ces premiers résultats montrent l'intérêt de l'étude du pouvoir thermoélectrique des électrolytes solides à haute température. Elle devrait permettre de vérifier les données de la théorie de Kröger concernant la conversion thermoélectrique. Par ailleurs, la valeur des f. é. m. induites sous gradient thermique est d'un ordre de grandeur tel, qu'il est possible d'envisager d'étudier sur le plan quantitatif, les flux d'oxygène transportés électrochimiquement à travers des parois de céramiques ioniques balayées par des gaz à une même pression partielle mais à des températures différentes ([5]).

(*) Séance du 4 décembre 1968.

([1]) J. Fabre et J. Millet, B. F. nº PV 49.114 du 10 février 1966.

([2]) K. Kiukkola et C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 104, nº 6, 1957, p. 379.

([3]) W. D. Kingery, J. Pappis, M. E. Doty et D. C. Hill, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 393.

([4]) G. Robert, J. Besson et C. Deportes, *Journées Internationales d'Études des Piles à Combustibles*, 21-24 juin 1965.

([5]) W Fischer, *Z. Naturf.*, 22 *a*, 1967, p. 1575-1581.

(*Direction des Études et Recherches de l'Électricité de France, 17, avenue de la Libération, 92-Clamart, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Étude de la cinétique de la phosphatation de l'acier.* Note (*) de MM. **Edward Labib Ghali, Jacques Voeltzel** et **André Hache**, présentée par M. Georges Chaudron.

La cinétique de la formation des couches de phosphates a été étudiée au moyen de techniques électrochimiques et physiques qui nous ont permis de décrire schématiquement les diverses étapes de la phosphatation en fonction du temps. Certains aspects touchant à la cristallisation et à la réorganisation cristalline des phosphates déposés ont été précisés.

Nos essais ont porté sur des échantillons de tôles d'acier Martin ([1]) dont la surface a été préparée par polissage électrolytique (bain Jacquet). Les phosphatations de durées variables étaient effectuées dans un bain composé de : ZnO, 6,5 g/l; H_3PO_4, 14,9 g/l; HNO_3, 4,1 g/l, à la température de 95°C.

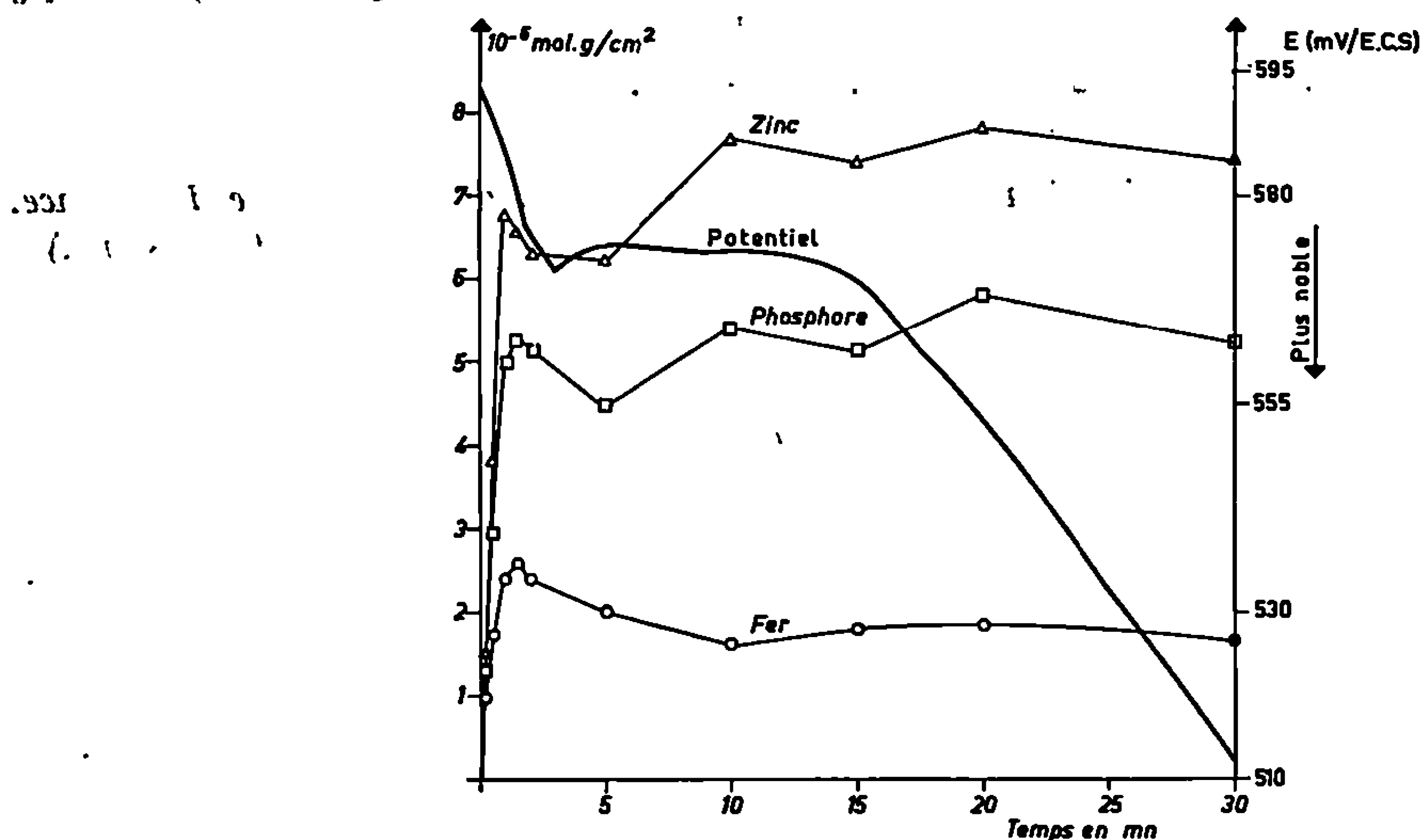


Fig. 1. — Évolution du potentiel et de la quantité de fer, zinc et phosphore précipitée en fonction du temps.

L'étude de l'évolution du potentiel de l'acier est un moyen efficace de suivre la cinétique de recouvrement. Nous l'avons systématiquement enregistré en fonction du temps. Les courbes obtenues présentent toujours un premier anoblissement de potentiel suivi d'une attaque, d'un palier et d'un second et très important anoblissement (*fig.* 1).

Pour comprendre la signification de ces enregistrements, nous avons réalisé des phosphatations qui ont été interrompues après différentes durées variant de 15 s à 30 mn dans le but de suivre l'évolution de la composition chimique de la couche déposée. L'analyse du fer, du zinc et du phosphore a été effectuée après dissolution des couches de phosphates dans HCl 0,2 M

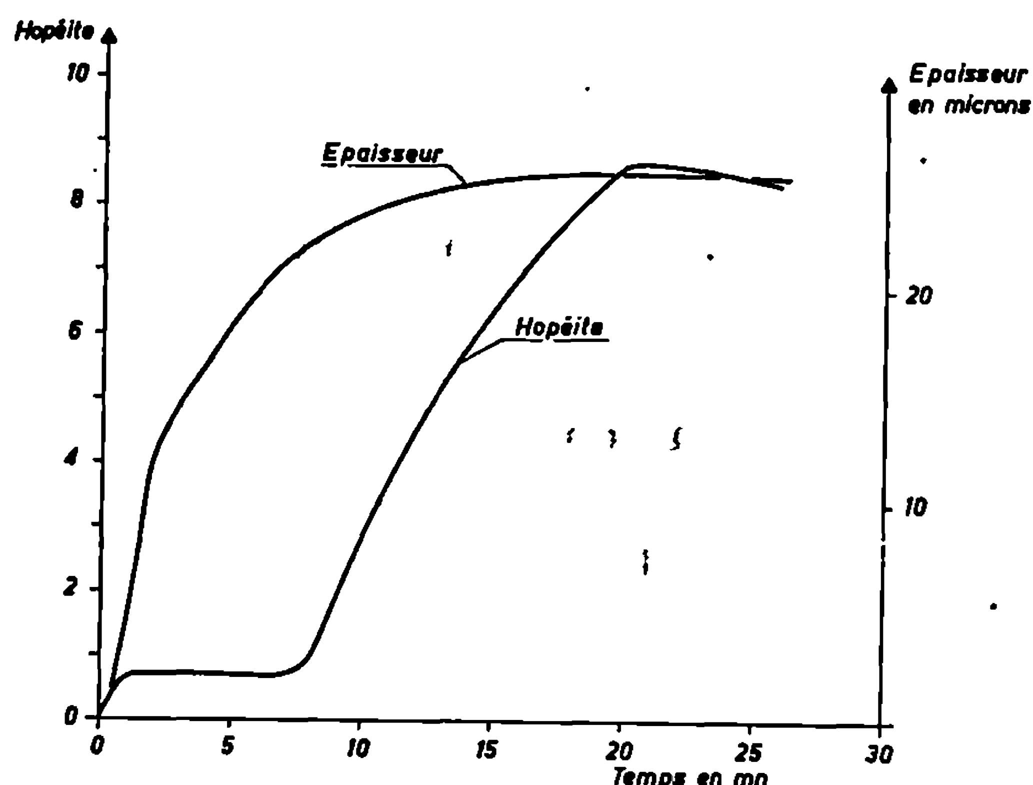


Fig. 2. — Évolution de l'épaisseur
et de la quantité d'hopéite cristallisée en fonction du temps
(la quantité d'hopéite est mesurée en unité arbitraire).

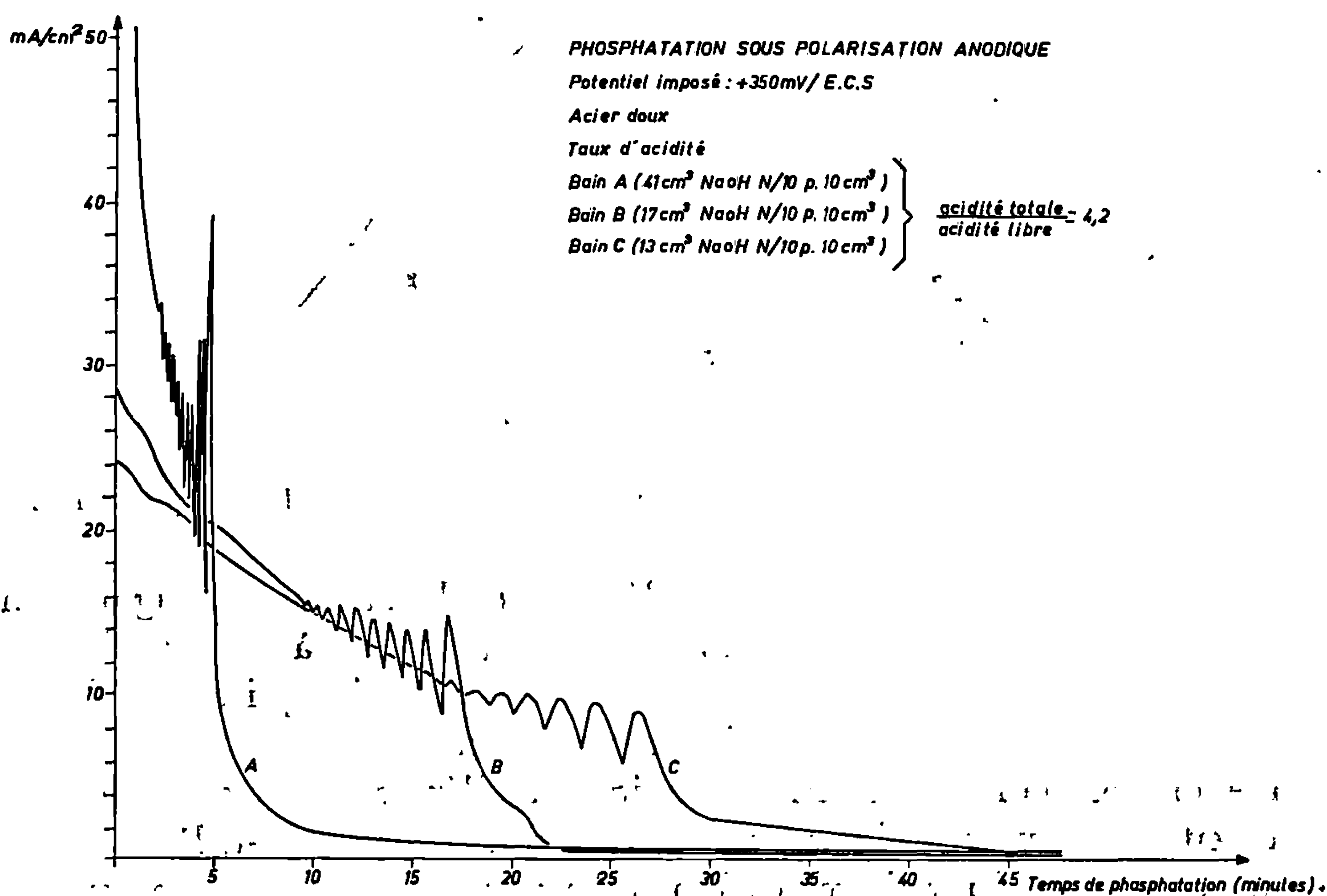


Fig. 3. — Évolution de la densité de courant sous potentiel imposé
en fonction du temps.

et pour éviter l'attaque de l'acier sous-jacent, le métal a été protégé cathodiquement pendant la dissolution. Sur la figure 1, sont portés les résultats de ces analyses. On constate que la totalité des éléments nécessaires à la formation de la couche de phosphate est déjà déposée après 90 s et que cette période de traitement ne correspond qu'à 15 % de l'anoblissement

total du potentiel produit par le phénomène global de la phosphatation.

Au moyen de méthodes radiocristallographiques, nous avons essayé de déterminer l'évolution structurale et morphologique de la couche en fonction du temps de traitement. La quantité d'hopéite ($Zn_3(PO_4)_2 . 4H_2O$) [2] en fonction du temps de traitement a été mesurée en réalisant des diagrammes de diffraction de rayons X par la méthode Seeman-Bohlin.

De même, l'épaisseur de la couche de phosphate a pu être déterminée pour les mêmes périodes de phosphatation en mesurant l'intensité diffractée de la raie 110 du fer sous-jacent, en se basant sur le fait que cette intensité est fonction de l'épaisseur de la couche déposée.

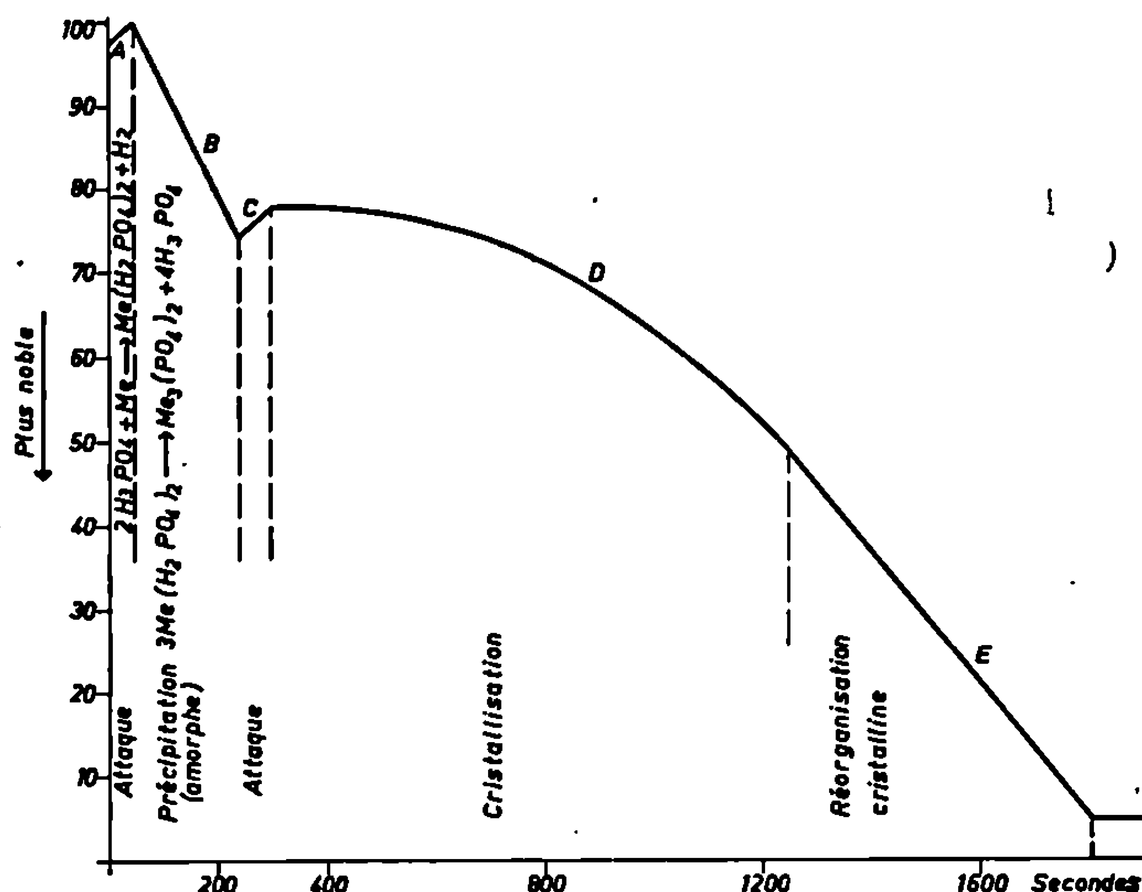


Fig. 4. — Représentation schématique des différentes étapes de la phosphatation.

La quantité d'hopéite ainsi que l'épaisseur de la couche augmentent durant 20 mn environ (*fig.* 2). Cette évolution est due à la cristallisation du phosphate amorphe et l'anoblissement du potentiel qui en résulte est important (30 à 40 % de l'anoblissement total).

L'évolution de la composition chimique, de l'épaisseur et de la quantité d'hopéite ne nous renseignent pas sur ce qui se passe au-delà de 20 mn et jusqu'à la fin du traitement. Par ailleurs, nous avons eu l'occasion de montrer [1] que l'enregistrement du courant de polarisation, sous un potentiel imposé au cours même de la phosphatation, permettait d'évaluer la porosité de la couche formée. Les courbes font apparaître des oscillations juste avant la fin de la phosphatation. Les enregistrements de courant (*fig.* 3) réalisés pendant la phosphatation de l'acier sous potentiel contrôlé de + 350 mV/E. C. S., pour trois bains dont l'acidité totale est différente, indiquent que ces oscillations sont directement liées à l'acidité totale et au pH du bain. Au cours de cette période, le phosphate de la couche se

dissout et reprécipite très rapidement; il en résulte une réorganisation cristalline accompagnée d'une diminution rapide et importante de la porosité qui devient inférieure à 1 % [(2), (3)].

L'ensemble de ces résultats permet de schématiser les différentes périodes de la phosphatation (*fig.* 4) :

1° Au moment de l'immersion de l'éprouvette, le potentiel de dissolution devient moins noble. Cette période (A) traduit une réaction électrochimique de dissolution du métal en milieu acide :



$$2\,H_3PO_4 + Me \rightarrow Me(H_2PO_4)_2 + H_2.$$

2° L'attaque du métal modifie l'état d'équilibre du bain de phosphatation, de telle manière que l'on assiste à une précipitation massive de phosphates, (période B) :



$$3\,Me(H_2PO_4)_2 \rightarrow Me_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4.$$

3° La réaction de précipitation libère de l'acide phosphorique qui modifie le pH et produit une légère attaque du métal phosphaté (période C).

4° Durant la période D se produit la cristallisation et l'accroissement de l'épaisseur de l'hopéite à partir du phosphate amorphe.

5° On assiste enfin à un phénomène de dissolution et de reprécipitation, contrôlé par l'évolution du pH à l'interface métal-solution qui conduit à une réorganisation cristalline suivie d'une diminution importante de la porosité (période E).

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) E. L. Ghali, J. Voeltzel et A. Hache, *Colloque CEFRACOR*, I. R. S. I. D., 6 décembre 1967.
(2) J. Saison, *Thèse*, Paris, n° d'ordre 4675, 1962.
(3) W. Machu, *Arch. für Metallkunde*, 3, n° 6, 1949, p. 203-208.

(*I. R. S. I. D.*,
185, *rue Président-Roosevelt*, 78-*Saint-Germain-en-Laye*, *Yvelines*.)

FLUORESCENCE. — *Extinction de la fluorescence des solutions de sulfate d'uranyle.* Note (*) de M. **Emanoil Lucatu** et Mme **Marilena Vasilache**, présentée par M. Jean Lecomte.

On prouve que l'extinction réversible de la fluorescence provoquée par la variation de la température des solutions de sulfate d'uranyle n'est pas due à la variation de la viscosité.

L'extinction de la fluorescence des solutions de sulfate d'uranyle, par addition de substances non absorbantes : des anions Cl^-, Br^-, SCN^-, NO_3^-, des alcools, de la glycérine, de l'acétone, des phénols et des amines, à cause des complexes formés, n'est pas accompagnée par la formation d'agrégats non fluorescents.

1. Dans un travail antérieur ([1]), Em. Lucatu a démontré expérimentalement, dans les cas d'extinction de la fluorescence des solutions de rhodamine, uranine et naphtionate de sodium, par addition de substances étrangères non absorbantes, la non-validité de l'extension aux solutions de la théorie de l'extinction de la fluorescence, dans les gaz, par chocs de deuxième espèce.

Nous nous proposons de rechercher la validité de l'emploi de cette théorie au phénomène signalé par G. G. Stokes ([2]), en ce qui concerne l'extinction réversible de la fluorescence par la variation de la température des solutions de sulfate d'uranyle.

S. I. Vavilov et V. L. Levchin [([3]), ([4])], en expérimentant sur des solutions aqueuses, ainsi que sur des solutions sulfuriques de sulfate d'uranyle, ont tiré la conclusion que le phénomène observé par Stokes serait dû, par suite de l'augmentation de la température, à la diminution de la viscosité, qui faciliterait les chocs extincteurs et, d'autre part, par suite de la diminution de la température, à l'augmentation de la viscosité qui les freinerait.

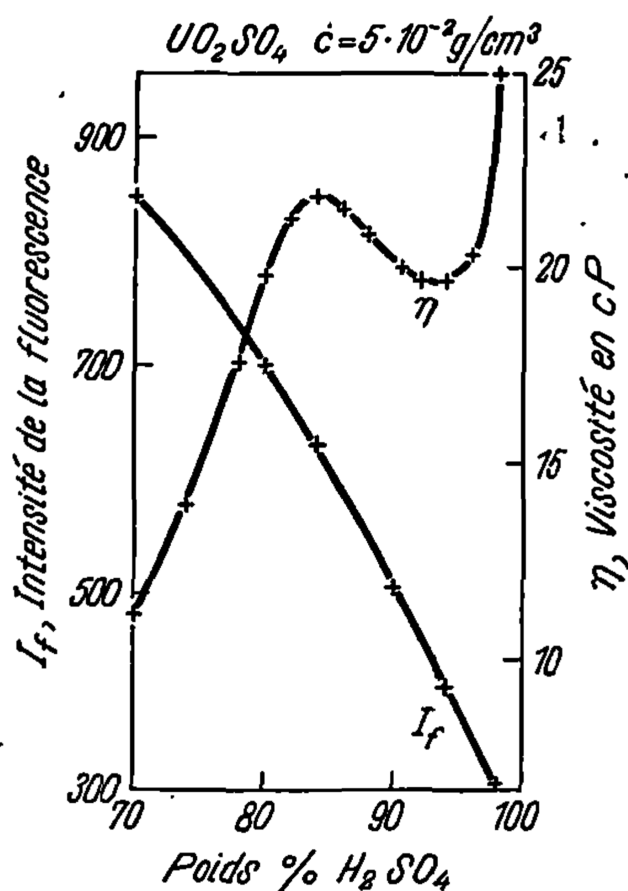
La variation, même si elle était linéaire (bien que, d'après nos mesures, elle soit hyperbolique) de l'intensité de la fluorescence des solutions de sulfate d'uranyle, en même temps que la variation de leur viscosité, n'aurait pas dû suffire à S. I. Vavilov et V. L. Levchin pour attribuer à la variation de la viscosité la cause de la variation de l'intensité de la fluorescence; en réalité, les deux phénomènes sont provoqués par la modification de la température, qu'ils ont éliminée rien que par voie mathématique.

Nous avons expérimenté, à 25°C, avec une solution aqueuse contenant 0,05 g/cm^3 de sulfate d'uranyle et des quantités de 70-98 % SO_4H_2. A cette solution, dont la variation de la viscosité présente une forme nettement sinueuse (courbe η) correspond, ainsi que nous l'avons cons-

taté, une diminution monotone de l'intensité de la fluorescence (courbe I_f), il s'ensuit que la variation de la viscosité, donc ni la favorisation, ni le freinage des chocs n'ont des répercussions sur l'extinction.

L'extinction réversible de la fluorescence des solutions de sulfate d'uranyle par la variation de la température étant indépendante de la variation de la viscosité est donc analogue à l'extinction thermique réversible, constatée également dans le cas des cristaux de sulfate d'uranyle.

2. Nous avons obtenu l'extinction de fluorescence des solutions aqueuses de sulfate d'uranyle en leur ajoutant des solutions contenant : des anions Cl^-, Br^-, SCN^-, NO_3^- des alcools, de la glycérine, de l'acétone, des phénols et des amines.



Chacune des solutions employées était dépoussiérée séparément, à travers des filtres bactériologiques 11 G 5 « fein » $\varphi < 1\,\mu$ Iéna, dans des récipients dépoussiérés par un courant de vapeur d'eau.

Nous avons examiné la question de la production éventuelle d'agrégats décelables par la diffusion d'une lumière incapable d'exciter la fluorescence. A cette fin, nous avons amélioré la technique employée [(5), (6)] en appliquant au photomètre Pulfrich, pour la fluorescence et la diffusion, une lampe à vapeur de mercure « Philips SP », 500 W. Cette lampe ne fonctionnant qu'en position horizontale, nous avons adapté le photomètre à cette position.

Pour la diffusion, nous avons employé, comme fenêtre du dispositif de refroidissement, un filtre optique 0 G 1 « Schott Jena ».

Nous avons constaté, ainsi, que l'extinction des solutions aqueuses de sulfate d'uranyle, par les additions mentionnées, n'est pas accompagnée par une augmentation de la diffusion de la lumière, donc, de la formation d'agrégats susceptibles de diminuer la concentration des molécules fluorescentes qui pourrait produire l'extinction.

D'autre part, la constatation ayant été faite, par absorption spectrale, de la formation de complexes des composés de l'uranyle avec les anions : Cl^-, Br^-, SCN^-, NO_3^-, les alcools, la glycérine, les cétones, les phénols et les amines [[7] à [10]], nous sommes d'avis que c'est à ces transformations chimiques du sulfate d'uranyle qu'est due l'extinction de sa fluorescence.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) EM. LUCATU, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 128; 60, 1963, p. 1381; 63, 1966, p. 815, 819, 1329 et 1333.

(2) G. G. STOKES, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 142, 1852, p. 463.

(3) S. I. VAVILOV et V. L. LEVCHIN, *Z. Physik*, 48, 1928, p. 397.

(4) V. L. LEVCHIN, *Photoluminescence des substances liquides et solides* (en langue russe), Moscou, 1951, p. 216.

(5) EM. LUCATU, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 815.

(6) EM. LUCATU et P. SUCIU, *Proceedings of the International Conference on Luminescence*, Academy of Sciences, Budapest, 1966, p. 503.

(7) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 15, 1960, p. 585.

(8) B. POZHORSKII, T. N. STERLINGOVA et A. E. PETROVA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 8, 1963, p. 1594.

(9) L. V. VOLODKO, *Vesti Akad. Navuk Belorusk S. S. R. Ser. Ziz. Mat. Navuk*, 3, 1965, p. 118.

(10) M. BARTUSEK et J. RUZICKOVA, *Collection Czech. Chem. Commun. Univ. Brno*, 31, 1966, p. 207.

(*Institut de Physique,*
Calea Victoriei, n° 114, *Bucarest, République Socialiste de Roumanie.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence inhibitrice d'un traitement thermique en deux étapes sur l'importance du gonflement et de la porosité liés au phénomène Kirkendall développé lors du frittage de mélanges de poudres de fer et de nickel.* Note (*) de Mlle Colette Servant et M. Georges Cizeron, présentée par M. Georges Chaudron.

Le frittage d'agglomérés constitués de mélanges de poudres d'espèce différente, dont le rapport des coefficients intrinsèques de diffusion est nettement supérieur à l'unité, s'accompagne d'un important effet Kirkendall, lequel entraîne la formation d'une porosité secondaire et un gonflement des échantillons. Ces inconvénients peuvent être minimisés si l'on effectue le frittage en deux étapes successives.

Des études antérieures, relatives au frittage d'agglomérés de mélanges de poudre de nature différente [(1), (2), (3)], ont révélé l'influence perturbatrice de l'effet Kirkendall qui inhibe la densification aux températures modérées et en retarde l'achèvement aux températures élevées. L'objet de cette Note est de pallier les conséquences fâcheuses de cet effet. L'étude a été effectuée à partir de mélanges de poudres de fer et de nickel, de composition équiatomique, qui s'est révélée présenter le maximum de porosité due à l'effet Kirkendall (4).

Les poudres utilisées étaient d'origine ex-carbonyle et avaient des granulométries identiques (4 à 7 μ). Après malaxage de ces poudres pendant 2 h, les agglomérés (parallélépipèdes de 15 × 5 × 5 mm) ont été mis en forme (sans addition de liant) sous une pression de 5 t/cm². Ces échantillons ont été étudiés par diffraction X, micrographie et dilatométrie sous atmosphère d'argon purifié (vitesses de chauffe et de refroidissement égales à 300°C/h).

Au cours du frittage de ces agglomérés, le phénomène Kirkendall se traduit :

— sur les courbes dilatométriques (*fig.* 1, courbe A) par un important phénomène de gonflement qui s'oppose au frittage classique entre 600 et 800°C;

— à l'examen microscopique (*fig.* 2 *a*) par la présence de nombreux pores de dimensions notables ($\simeq 20\ \mu$) qui s'ajoutent à la porosité naturelle du fritté.

Ce phénomène est très défavorable à la densification ultérieure des agglomérés. Pour y remédier, nous nous sommes proposés d'effectuer le frittage en deux étapes successives :

— lors d'un premier maintien à une température relativement basse, telle que celle-ci assure un compromis entre l'interdiffusion recherchée des deux types d'atomes en présence et une faible vitesse de coalescence des lacunes excédentaires (en pores de dimension microscopique);

— lors d'un maintien ultérieur à une température plus élevée, la poursuite de la densification classique peut s'opérer au sein de l'aggloméré dans lequel la distribution des atomes des deux éléments en présence a été uniformisée.

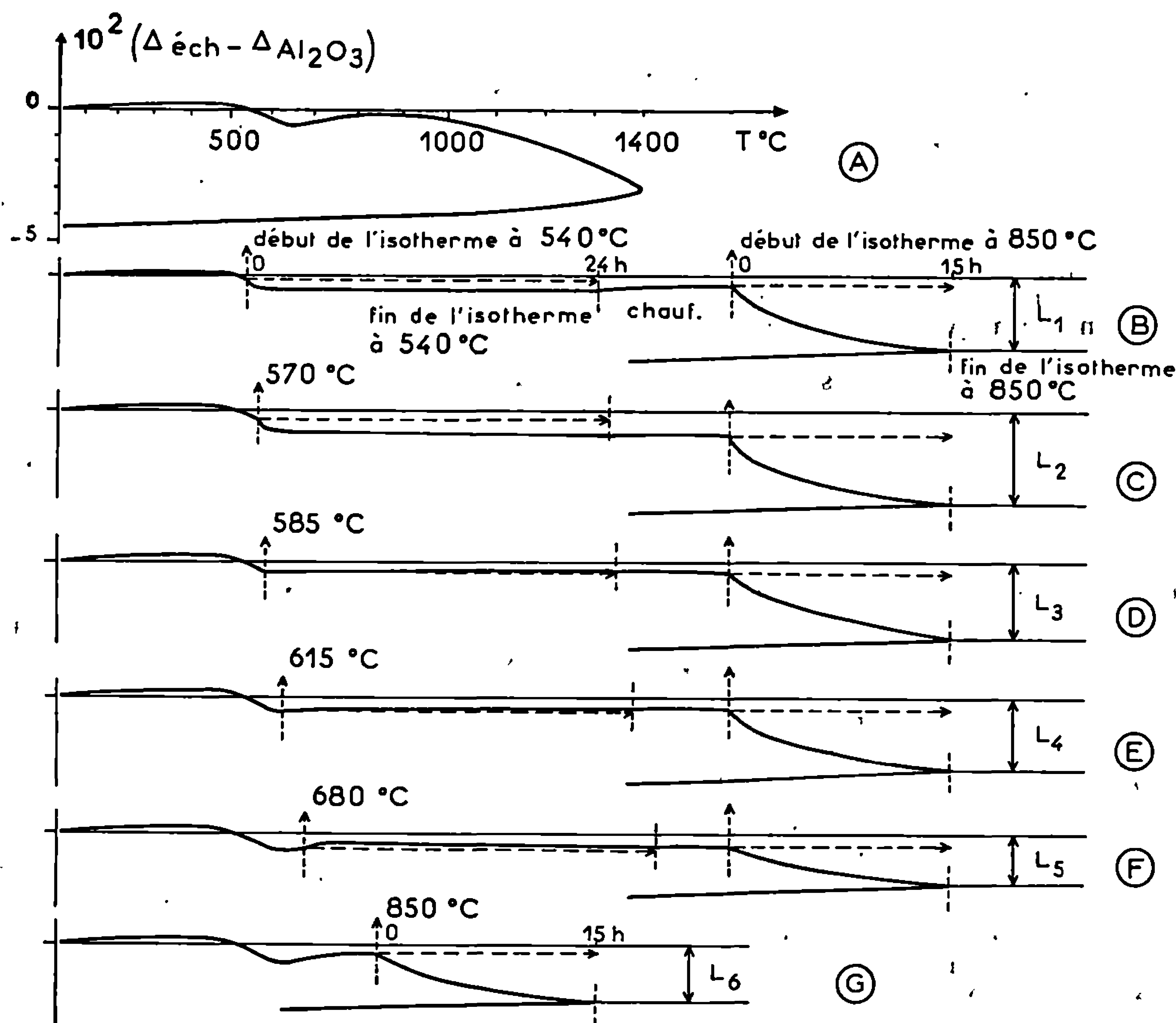


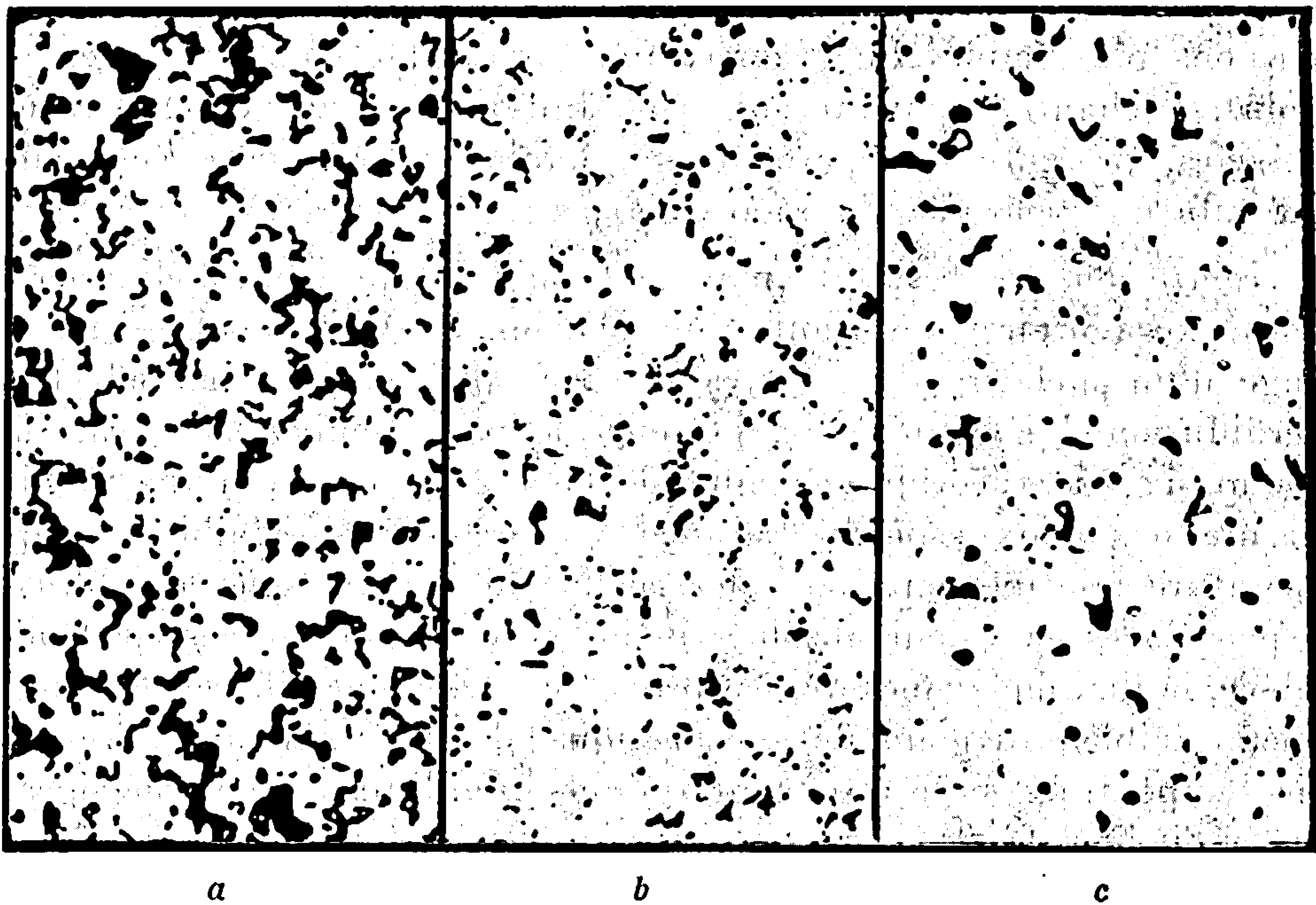
Fig. 1. — Courbes dilatométriques obtenues sous atmosphère d'argon purifié à partir d'agglomérés portés depuis 20°C jusqu'à respectivement :
(A) 1400°C;
(B) → (F) 540° → 680°C, maintenus pendant 24 h à ces diverses températures puis portés et maintenus pendant 15 h à 850°C;
(G) 850°C et maintenus pendant 15 h à 850°C.

Ces deux étapes conduisent à un fritté homogène du point de vue composition chimique et dont la densité est plus élevée que celle obtenue à la faveur d'un seul frittage.

Le problème essentiel revient à déterminer les températures et les durées optimales des deux traitements successifs à effectuer. A titre d'exemple, nous donnons ici les résultats obtenus dans le cas d'agglomérés fer-nickel de teneur équiatomique (*fig.* 1, courbes B, C, D, E et F).

Les agglomérés bruts de compression ont été portés de 20°C jusqu'à, respectivement, 540, 570, 585, 615 et 680°C, puis maintenus à ces tempé-

ratures. La durée des traitements intermédiaires a été limitée uniformément à 24 h, temps au bout duquel les courbes dilatométriques ne présentaient plus qu'une pente négligeable. Aux températures de 540 et 570°C, les échantillons sont le siège d'un retrait continu en fonction du temps. Par contre, à 585°C le retrait est pratiquement nul, le retrait associé au frittage étant compensé par le gonflement lié au phénomène



a *b* *c*

Fig. 2. — Structures micrographiques des échantillons dilatométriques G, C et A. (G × 210.)

Kirkendall. Aux températures comprises entre 585 et 680°C le gonflement devient prépondérant et augmente avec la température.

Les courbes dilatométriques isothermes montrent que la température optimale du premier frittage se situe à 570°C pour laquelle le retrait maximal est obtenu. Par ailleurs, le traitement de 24 h à 570°C a provoqué une interdiffusion notable des deux poudres puisque l'examen aux rayons X révèle une structure biphasée ($\alpha + \gamma$), la phase austénitique étant prépondérante. En outre, l'examen micrographique révèle, d'autre part, la présence d'un grand nombre de pores de petites dimensions, localisés sur les joints de grains dont le réseau est très dense.

Après chaque maintien de 24 h aux différentes températures indiquées ci-dessus, les échantillons ont ensuite été portés à 850°C et maintenus 15 h à cette température. Au bout de cette durée, les diagrammes de rayons X ne révèlent plus qu'une seule phase austénitique dont les raies sont assez fines.

Sur la figure 1, les retraits acquis au terme du second traitement à 850°C sont matérialisés par les segments $L_1, L_2, \ldots, L_5$, suivant les températures auxquelles les traitements intermédiaires ont été effectués. Le retrait maximal L_2 est observé lorsque le préfrittage intermédiaire a été conduit à 570°C. Par contre, pour un chauffage direct à 850°C suivi d'un maintien isotherme de 15 h, on n'obtient qu'un retrait L_6 (nettement inférieur à L_2). L'examen micrographique révèle que l'échantillon traité à 570°C puis à 850°C (*fig.* 2 *b*) présente un nombre plus petit de pores de dimensions plus faibles que celui traité uniquement à 850°C (*fig.* 2 *a*). De plus, l'échantillon ayant subi un traitement à deux températures successives, présente une porosité comparable à celle d'un échantillon ayant subi un cycle jusqu'à 1400°C (*fig.* 2 *c*).

En conclusion, ces résultats montrent qu'il est possible d'éliminer les lacunes excédentaires résultant d'un phénomène Kirkendall — lors du frittage d'un mélange de poudres d'espèce différente — en effectuant l'interdiffusion des éléments en présence à basse température. En effet, du point de vue théorique, le flux de lacunes résultant d'une mobilité différente des deux espèces d'atomes en présence est faible, puisqu'à température relativement basse les coefficients intrinsèques de diffusion sont peu élevés en valeur absolue; même si le rapport de ces coefficients est élevé, le flux de lacunes qui est proportionnel à leur différence demeure lui-même faible. Du point de vue pratique, il faut cependant faire choix d'une température suffisante pour qu'une interdiffusion non négligeable puisse avoir lieu. Dans le cas des mélanges de poudres étudiés, un facteur complémentaire est à considérer : les couples de diffusion élémentaires sont formés par des granules de faible dimension étroitement mis en contact. Cette morphologie facilite l'interdiffusion ainsi que l'élimination des lacunes formées du fait de la grande densité du réseau de joints de grains.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) A. M. Huntz, *Symposium sur la Métallurgie des Poudres*, Paris, juin 1964, p. 141-154.
(2) G. Cizeron, *Thèse de Docteur d'État*, Paris, 1967.
(3) C. Servant, *Thèse de Docteur 3e cycle*, Paris, 1966.
(4) C. Chomski, *Thèse de Docteur 3e cycle*, Paris, 1967.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, Laboratoire associé au C. N. R. S.*, n° 78,
60, *boulevard Saint-Michel, 75-Paris*, 6e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Lois statistiques de la résistance à la rupture des corps macromoléculaires.* Note (*) de M. **Jean Dubief**, présentée par M. Jacques Pomey.

En définissant le degré d'ordre au moyen de l'entropie, il est possible, à l'aide d'une fonction *u*, de définir la probabilité de rupture à la traction en fonction de la charge appliquée dans le cas du coton et de la soie. Dans le cas du caoutchouc souple, il est nécessaire d'introduire deux fonctions de même forme *u* et *w* pour obtenir un accord parfait entre le calcul et l'expérience.

Shigeo Kase [1] a établi en 1953 une théorie de la rupture. Il admet que celle-ci est provoquée par la présence de défauts inclus dans la masse. La rupture se produit toujours au point où se trouve le défaut dont la dimension est maximale. Soient : α l'aire de la section d'un défaut suscep-

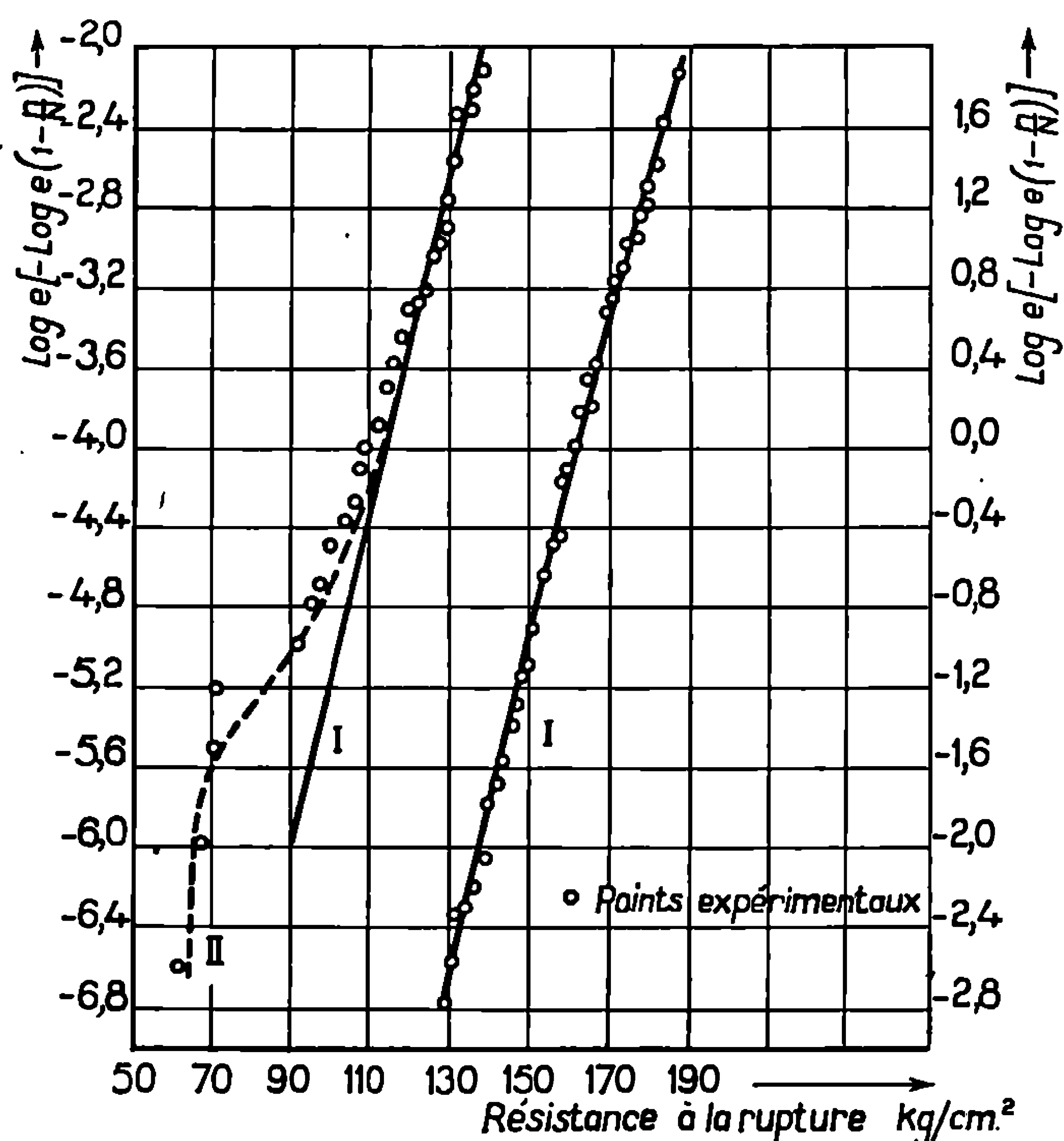


Fig. 1. — Mélange gomme soufre.

Courbe I [formule (6 D)];

Courbe II [formule (7)].

tible de provoquer la rupture d'une éprouvette de section initiale σ_0, f_0 la résistance moléculaire à la rupture, f la résistance réellement observée ($f < f_0$), V le volume de l'éprouvette, p le nombre moyen de défauts par unité de volume, $g(p, V, \sigma)$ la loi de probabilité de distribution du défaut maximal de section σ_m, f_m la résistance à la rupture la plus fréquente, α

et λ des constantes. Soit dn le nombre de ruptures se produisant par l'augmentation df de la résistance. Sur N éprouvettes essayées, le nombre n d'éprouvettes cassées par application de la force f est

$$(1)\qquad n=\int_0^f g(p, \mathrm{V}, \sigma)\, df=\mathrm{N}\left[1-\exp\left\{-\exp\left(-\frac{\lambda\sigma_0}{\alpha f_0}(f_m-f)\right)\right\}\right].$$

A partir de cette relation, j'ai établi la suivante :

$$(2)\qquad \mathrm{Log}_e\left[-\mathrm{Log}_e\left(1-\frac{n}{\mathrm{N}}\right)\right]=-\frac{\lambda\sigma_0}{\alpha f_0}(f_m-f).$$

J'ai trouvé que les substances dont la courbe de traction se confond sensiblement avec la loi de Hooke telles que les fils de verre et les

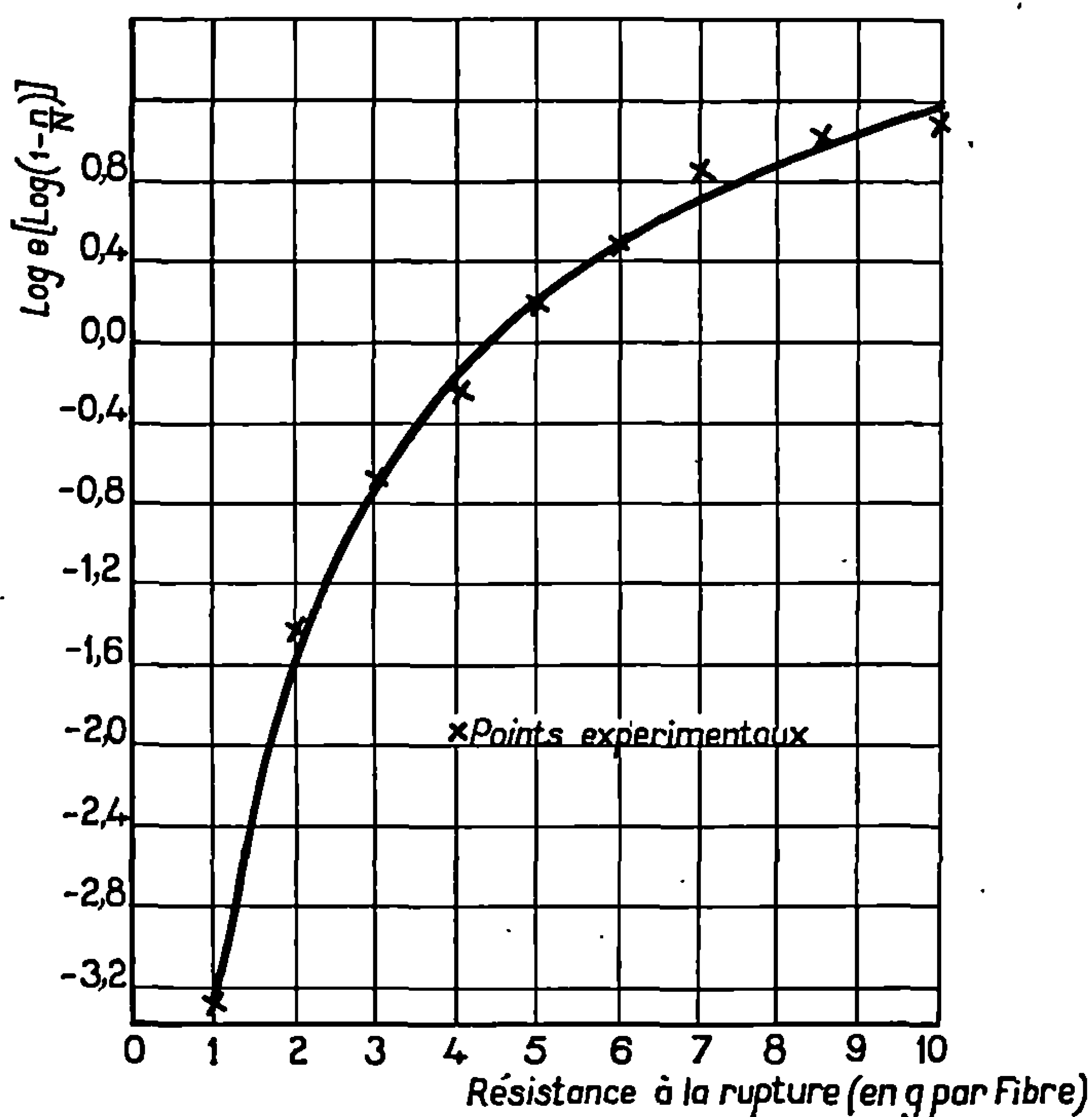


Fig. 2. — Fibres de coton.

mélanges vulcanisés chargés par du noir de carbone obéissent à la relation (2).

Le caoutchouc soüple vulcanisé, la soie naturelle, le coton présentent de sérieux écarts avec la loi (2). Outre les inclusions de corps étrangers, les corps macromoléculaires possèdent par place des éléments de volume où les molécules sont fortement enchevêtrées les unes dans les autres. Pendant une traction certaines molécules subissent des allongements beaucoup plus grands que léurs voisines. Des ruptures de chaîne se produisent,

En réalité *un défaut est un désordre dans la structure. L'entropie* étant une mesure de *l'état Ordre-Désordre* régnant dans son système, j'ai admis qu'il serait plus rationnel de définir *un défaut par un saut local d'entropie.* Dans la fonction de probabilité de Shigeo Kase je remplace la grandeur σ par :

$$u = \beta_0 \sigma + \beta_1 \left(\frac{dS_1}{dS_0} - 1 \right), \tag{3}$$

β_0 et β_1 sont des constantes ; σ est l'aire d'un défaut formé par une inclusion solide et est aussi un saut d'entropie dans un volume totalement désorienté plus ou moins étiré ; dS_1, variation de l'entropie en un certain point

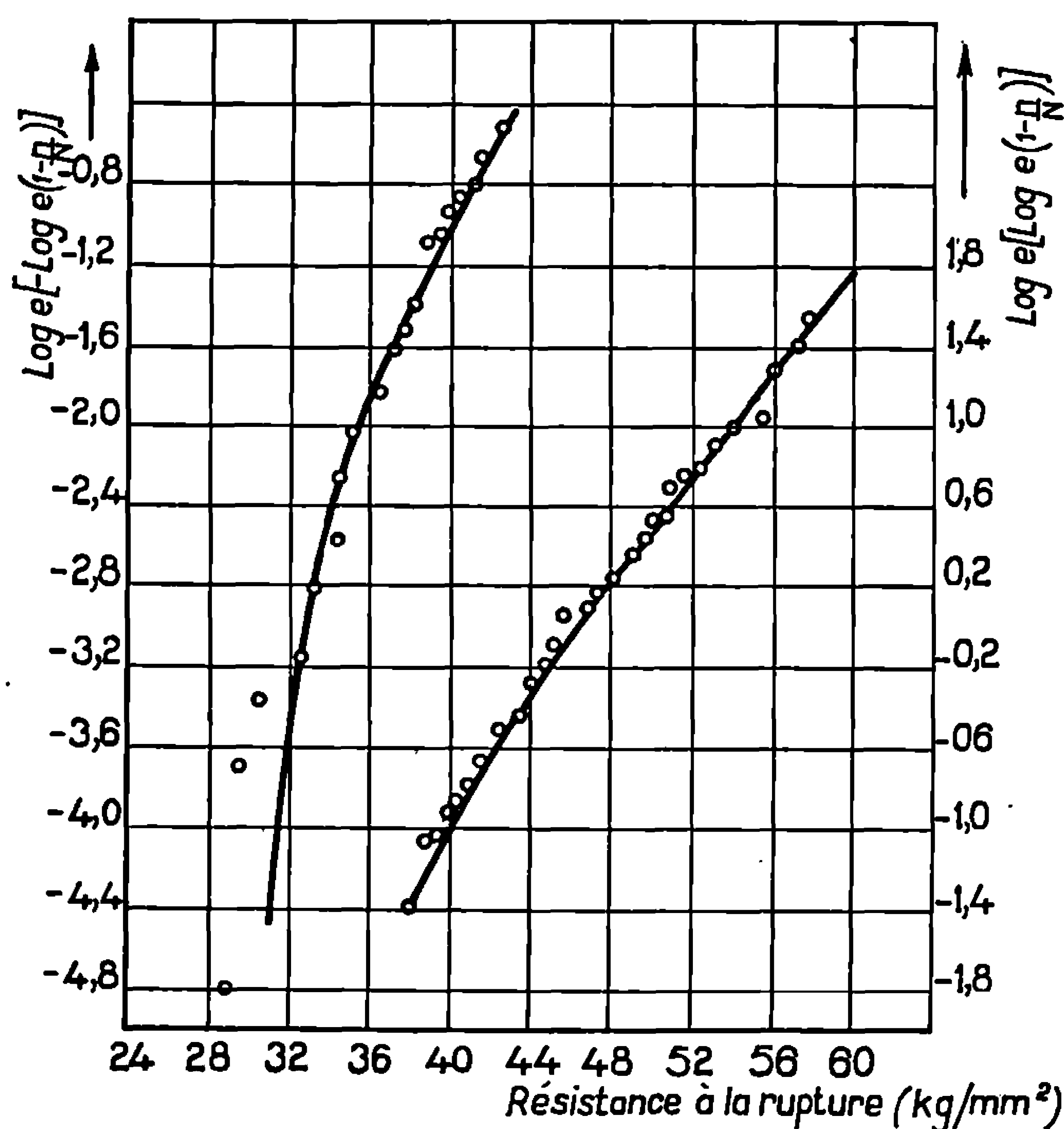


Fig. 3. — Soie grège.

plus ou moins étiré et orienté par étirage lorsque la longueur de l'éprouvette augmente de dl ; dS_0, variation de l'entropie des points d'une même section désorientée par suite d'un nombre plus ou moins grand de ruptures provoquées par l'allongement dl. J'ai démontré, qu'au voisinage de la rupture, l'entropie moyenne d'une chaine est donnée par

$$S = c - A l_0 \left[\mathrm{Log}_e 2 - 1 - \mathrm{Log}_e \left(\gamma - \frac{l}{l_0} \right) \right] \tag{4}$$

(c, A, l_0, γ sont des constantes).

D'autre part dans le domaine des grands allongements, on a la loi empirique :

$$f = \frac{A' + B'\left(\frac{l}{l_0}\right)}{1 - C'\left(\frac{l}{l_0}\right)} \qquad (5)$$

(A', B', l_0, c' sont des constantes).

Finalement, tous calculs effectués on arrive aux relations suivantes :

$$u = \frac{\beta_0 \alpha_0}{\alpha}\left\{\frac{f_0 - f}{f_0}\right\} + \beta' N \frac{f - P}{f + Q}, \qquad (6\,A)$$

$$g_1(p, V, u)\, du = \lambda \exp(-\lambda u) \exp\{-\exp(-\lambda u - \mathrm{Log}_e pV)\}\, du, \qquad (6\,B)$$

$$F_1(u) = \int_0^u g_1(p, V, u)\, du - \exp\{-\exp(\lambda u - \mathrm{Log}_e pV)\} + \mathrm{Cte}, \qquad (6\,C)$$

$$\mathrm{Log}_e\left[-\mathrm{Log}_e\left(1 - \frac{n}{N}\right)\right] = M(f - f') + N\frac{f - P}{f + Q}. \qquad (6\,D)$$

La relation (6D) a été confrontée avec les expériences effectuées sur le caoutchouc souple ([2]), le coton, ([3]) la soie naturelle ([4]) (*fig.* 1, 2 et 3). L'accord est bon dans le cas du coton et de la soie. Dans celui du caoutchouc souple, il en est de même pour les éprouvettes dont la force rupture n'est pas trop faible. On arrive à un accord pratiquement parfait si l'on admet deux fonctions u et w de même forme analytique que (6D) . A la place de (6 C), on a

$$1 - \frac{n}{N} = \exp\{-\exp(-\lambda u - \mathrm{Log}_e pV) - \exp(-\lambda' w - \mathrm{Log}_e p'V)\}. \qquad (7)$$

L'existence des deux fonctions u et w peut s'expliquer par l'existence de deux étages d'échelles rhéologiques. Pour les corps suivant la loi de Hooke on a $dS_1/dS_0 - 1 =$ Cte. La loi de Kase est suivie. Les fils de verre suivent cette loi.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

([1]) SHIGEO KASE, *J. Polym. Sc.*, 11, 1953, p. 425.
([2]) R. FRIC, *Chimie et Industrie*, vol. 19, n° 4 *bis*, 1928, p. 541 *c*.
([3]) R. S. TURNER et A. J. KOSHALL, *J. Text. Ind.*, 21, 1930, p. 325.
([4]) U. GRAF et H. J. HENNING, *Stat. Meth. bei text. Untersuch*, Springer, 1935, p. 5.

(8, *rue de l'Union*, 95-*Ezanville*, *Val-d'Oise*.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Adaptation d'un système manométrique à une cellule diffractométrique chauffante équipée d'un dispositif A. T. D. Application à l'étude des hydrates.* Note (*) de MM. **Norbert Gérard**, **Michel Lallemant** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours d'une décomposition du type : solide$_1$ → solide$_2$ + gaz, les modifications chimique, structurale et énergétique subies par le solide 1 peuvent être mises en évidence et classées chronologiquement grâce à un dispositif associant les trois méthodes expérimentales suivantes : manométrie, diffraction des rayons X et A. T. D. Ces méthodes sont appliquées simultanément à un échantillon unique de sel hydraté soumis à une pression de vapeur d'eau contrôlée et à un programme de température.

Un système manométrique est adapté au dispositif déjà réalisé [(1), (2)] qui groupe la diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle (A. T. D.). L'association de ces trois méthodes permet de connaître la chronologie des phénomènes d'ordre chimique, énergétique et structural qui apparaissent au cours de la dissociation d'un sel hydraté. Ces méthodes sont appliquées simultanément à un échantillon unique soumis à une pression de vapeur d'eau contrôlée et à une montée linéaire de température.

Le système manométrique incorporé à la cellule diffractométrique chauffante comprend trois parties (*fig.* 1).

— Un ballon à double paroi, thermorégulé, contenant de l'eau et désigné sous le nom de point froid. Ce dispositif fixe la pression de vapeur d'eau.

— Un système de mesure différentielle de la pression constitué par un manomètre à phtalate d'éthyle rendu opaque par dissolution de dithizone.

— Une électrovanne à grand passage qui permet de mettre en communication le point froid et la cellule diffractométrique.

Dans la branche du manomètre en communication avec le point froid, un cache limite une fente d'environ 3 mm de hauteur au-dessus du phtalate. Cette fente, par l'intermédiaire d'un système optique, éclaire une cellule photorésistante intégrée dans le circuit électrique qui comprend, branchés en série, une alimentation stabilitée, un milliampèremètre enregistreur et un relai galvanométrique de commande.

Le déroulement d'une expérience est le suivant : l'échantillon est tout d'abord soumis à une pression p_0 fixée par le point froid. On ferme l'électrovanne; l'éclairement de la cellule est alors maximal et la courbe fournie par le milliampèremètre enregistreur est une parallèle à l'axe des temps. On soumet ensuite l'échantillon à une montée linéaire de température. Tant que l'hydrate ne subit pas de décomposition, l'augmentation de pression dans la cellule chauffante est due uniquement à la montée de température. Le niveau du phtalate occulte progressivement la fente d'éclairement, l'intensité dans le circuit décroît, ce qui se traduit par une pente négative de la courbe $i = f$ (temps). Lorsque l'occultation complète de la fente est réalisée, ce qui correspond à une augmentation de pression

dans le four de 0,3 torr, le relai galvanométrique commande l'ouverture de la vanne et la pression dans le four revient à la valeur initiale p_0. L'intensité du courant retrouve sa valeur maximale, l'électrovanne se referme et un nouveau cycle recommence. L'enregistrement obtenu a l'aspect d'une série de dents de scie à pas sensiblement constant.

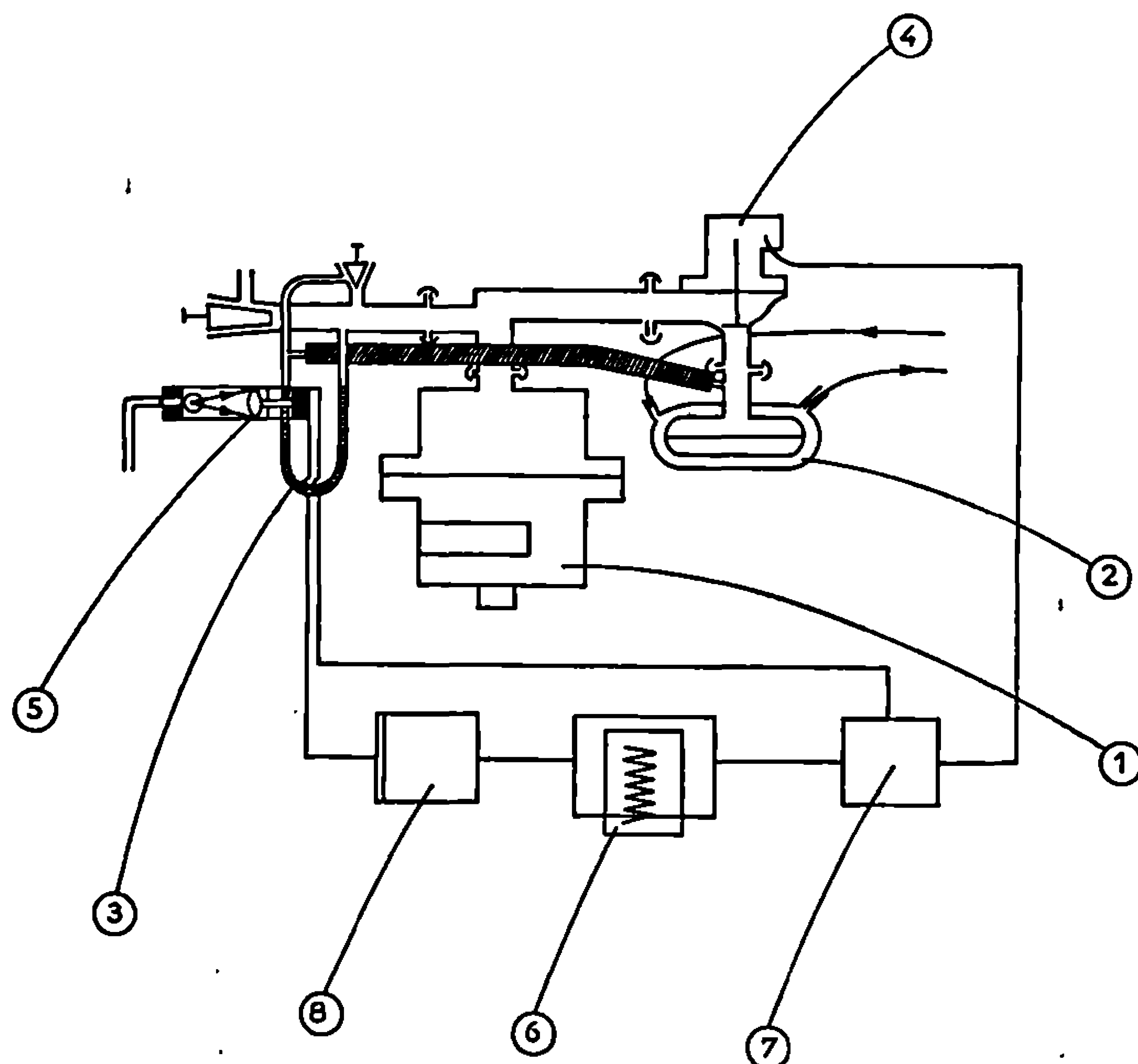


Fig. 1. — Schéma de l'installation.

(1) cellule diffractométrique chauffante; (2) point froid; (3) manomètre; (4) électrovanne; (5) système optique et cellule photorésistante; (6) milliampèremètre enregistreur; (7) relais galvanométrique de commande de l'électrovanne; (8) alimentation stabilisée 0,5 V-100 mA.

Enfin, lorsque la température de décomposition de l'hydrate est atteinte, la libération de vapeur d'eau et l'augmentation de pression qui en résulte se traduisent par une diminution immédiate et relativement importante du pas des dents de scie de la courbe enregistrée.

Les trois méthodes associées, diffraction des rayons X, A. T. D. et manométrie, furent appliquées à l'étude du mécanisme de la dissociation thermique de divers sels hydratés. Dans certains cas ($MgSO_4$, $7H_2O$, $CaCrO_4$, H_2O, SrC_2O_4, H_2O), les phénomènes d'ordre chimique, énergétique et structural liés à la déshydratation sont simultanés et l'on observe alors (*fig.* 2) que la modification de la position des raies du diffractogramme s'effectue progressivement durant tout le développement d'un seul pic enthalpique qui coïncide parfaitement avec le départ de l'eau du cristal.

Ce processus toutefois n'est pas général et la décomposition thermique de certains hydrates est signalée par plusieurs pics enthalpiques dont

l'un seulement coïncide avec une modification du réseau cristallin; c'est le cas de la déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté lorsque celle-ci est effectuée sous une pression de vapeur d'eau inférieure à 10 torr environ. Le résultat de cette étude fera l'objet d'une prochaine Note.

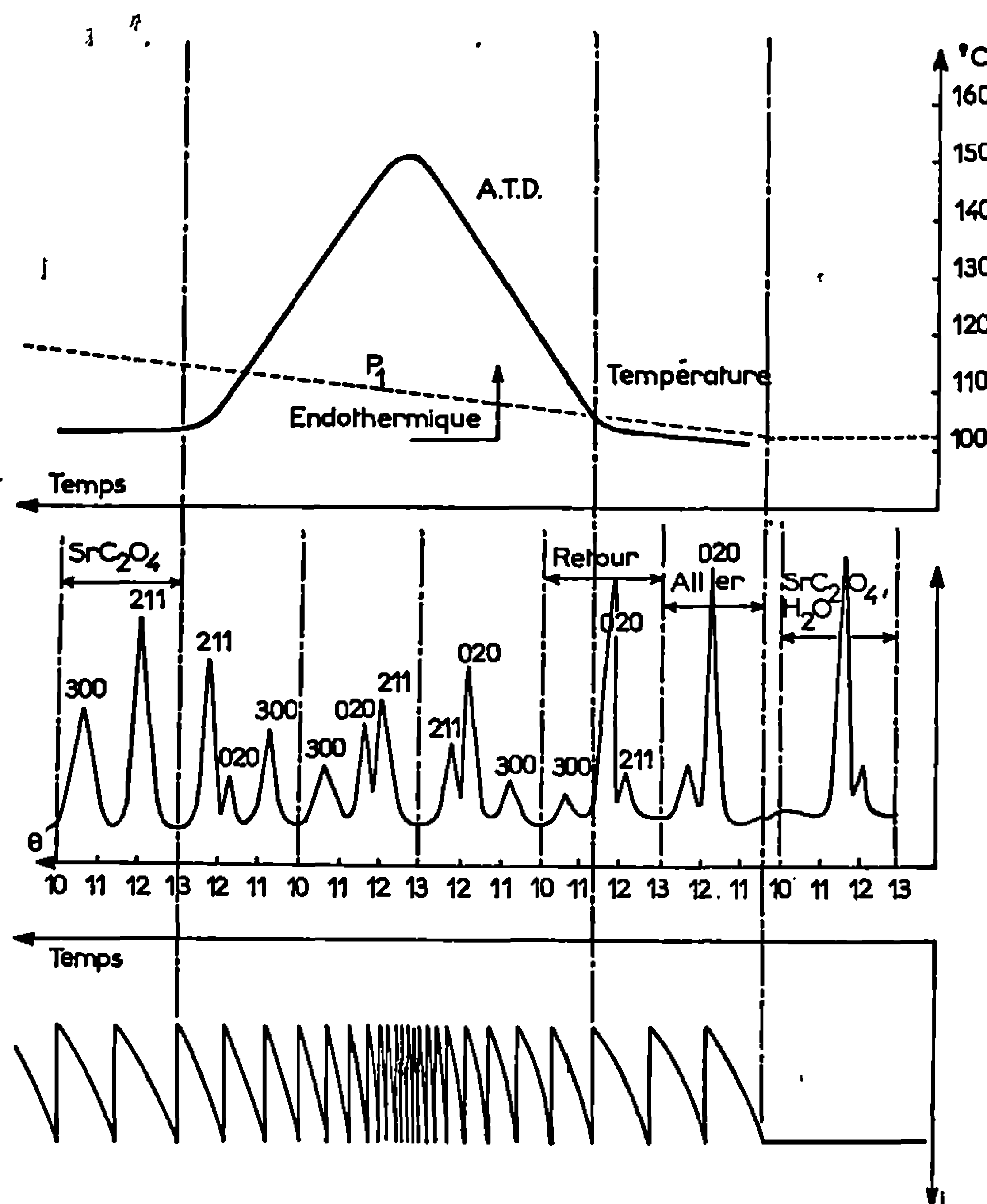


Fig. 2. — Dissociation thermique de l'oxalate de strontium monohydraté effectuée sous $p_{H_2O} = 30$ torr.

Enregistrements simultanés suivants :

(1) Programme de température et pic enthalpique.

(2) Diffractomètre-balayage effectué pour le groupe de raies compris entre 10 et 13°C.

(3) Courbe manométrique; *i*, intensité du courant.

En conclusion, l'association de la manométrie aux méthodes couplées A. T. D.-diffraction des rayons X, permet de maintenir sur l'échantillon une pression de vapeur d'eau constante à quelques dixièmes de torr près et de distinguer sans ambiguité les pics enthalpiques dus aux transformations cristallines qui peuvent se produire sans être accompagnés de départ d'eau, de ceux correspondant à l'élimination de l'eau du cristal.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) N. Gérard et G. Watelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1963, p. 2631-2635.

(2) P. Barret, N. Gérard et G. Watelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1968, p. 3172-3176.

(Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase hexagonale* $ThMo_2O_8$ *haute température.* Note (*) de MM. **Jean Thoret, Alexandre Rimsky** et **William Freundlich**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude du système MoO_3-ThO_2 a permis d'identifier la phase cristalline $ThMo_2O_8$ [(1), (2)]. Elle existe sous deux formes allotropiques α et β, dont la température de transition se situe vers 900°. Des monocristaux de la phase de haute température ont pu être préparés; ils se présentent sous forme d'aiguilles parallélépipédiques. Les diagrammes de rayons X en lumière polychromatique ont montré que ces cristaux appartiennent au système hexagonal. L'étude de la maille sur un réseau polaire a donné les paramètres suivants : $a = 17{,}60$ Å et $c = 6{,}20$ Å. La maille contient neuf motifs élémentaires de formule $ThMo_2O_8$. La grande intensité des réflexions d'indices ($hkil$) tels que $h - k = 3n$ pour $l = 2n$ et le test de piézoélectricité positif ont permis de déterminer le groupe de recouvrement $P\,\overline{6}$. Les positions particulières des atomes lourds (Th) ont été déduites de ce complexe réticulaire et de l'étude du diagramme vectoriel de Patterson :

— Trois de ces atomes se placent respectivement en (0, 0, 0), (1/3, 2/3,0) et (2/3, 1/3,0); leur multiplicité est 1;

— Les deux autres se situent en (1/3, 1/3, 1/2) et (0, 1/3, 1/2); leur multiplicité est 3.

Cette structure a été affinée au moyen du programme d'essai et contrôle de Rimsky et Borène (3) avec l'introduction du facteur d'agitation thermique isotrope. Le coefficient de validité des cristallographes a été abaissé à la valeur de 0,128 sur l'ensemble des strates $hk0$, $hk1$, $hk2$, $hk3$; soit 121 réflexions indépendantes.

Le tableau ci-après résume les positions atomiques.

Six types d'atomes de molybdène sont entourés chacun de 4 atomes d'oxygène situés aux sommets de tétraèdres. Les atomes d'oxygène $O_{2,1}$ et $O_{3,1}$, d'une part et $O_{1,2}$, d'autre part, sont liés à l'atome de thorium du type 1. Six tétraèdres MoO_4 dont trois appartenant à l'atome de molybdène du type 1 et les trois autres à l'atome de molybdène du type 2, se placent en anneau autour du thorium du type 1 pour l'entourer complètement par les atomes d'oxygène $O_{2,1}$, $O_{3,1}$ et $O_{1,2}$. Il en est de même pour les atomes de molybdène des types 3 et 4, d'une part et des types 4 et 5, d'autre part qui, entourés chacun de 4 atomes d'oxygène situés aux sommets de tétraèdres, forment ainsi respectivement des anneaux autour des atomes de thorium des types 4 et 5.

TABLEAU

Atomes.	Positions de Wyckoff.	x.	y.	z.	B (Å)².
Th_1	1 *a*	0,000	0,000	0,000	—0,234
Th_2	1 *c*	0,335	0,331	0,500	—0,234
Th_3	3 *k*	0,003	0,334	0,507	—0,076
Th_4	3 *j*	0,670	0,330	0,037	—0,232
Th_5	1 *c*	0,333	0,666	0,000	—0,234
Mo_1	3 *j*	0,058	0,211	0,064	0,148
Mo_2	3 *k*	0,110	0,154	0,552	0,008
Mo_3	3 *k*	0,500	0,828	0,501	—0,155
Mo_4	3 *j*	0,384	0,866	0,033	0,143
Mo_5	3 *j*	0,467	0,161	0,046	—0,120
Mo_6	3 *k*	0,477	0,266	0,558	0,164
$O_{1,1}$	6 *l*	0,098	0,264	0,318	—0,321
$O_{1,2}$	6 *l*	0,045	0,110	0,808	—0,313
$O_{1,3}$	6 *l*	0,392	0,770	0,818	—0,306
$O_{1,4}$	6 *l*	0,408	0,932	0,316	—0,303
$O_{1,5}$	6 *l*	0,366	0,132	0,190	—0,144
$O_{1,6}$	6 *l*	0,509	0,247	0,816	—0,298
$O_{2,1}$	3 *j*	0,964	0,110	0,065	—0,093
$O_{3,1}$	3 *j*	0,126	0,128	0,002	—0,586
$O_{2,2}$	3 *k*	0,171	0,280	0,498	0,214
$O_{3,2}$	3 *k*	0,220	0,144	0,501	—0,583
$O_{2,3}$	3 *k*	0,549	0,966	0,500	—0,577
$O_{3,3}$	3 *k*	0,511	0,807	0,495	—0,554
$O_{2,4}$	3 *j*	0,302	0,823	0,013	—0,571
$O_{3,4}$	3 *j*	0,458	0,837	0,002	—0,570
$O_{2,5}$	3 *j*	0,562	0,139	0,001	—0,094
$O_{3,5}$	3 *j*	0,498	0,294	0,000	—0,566
$O_{2,6}$	3 *k*	0,477	0,382	0,499	—0,562
$O_{3,6}$	3 *k*	0,369	0,216	0,425	0,258

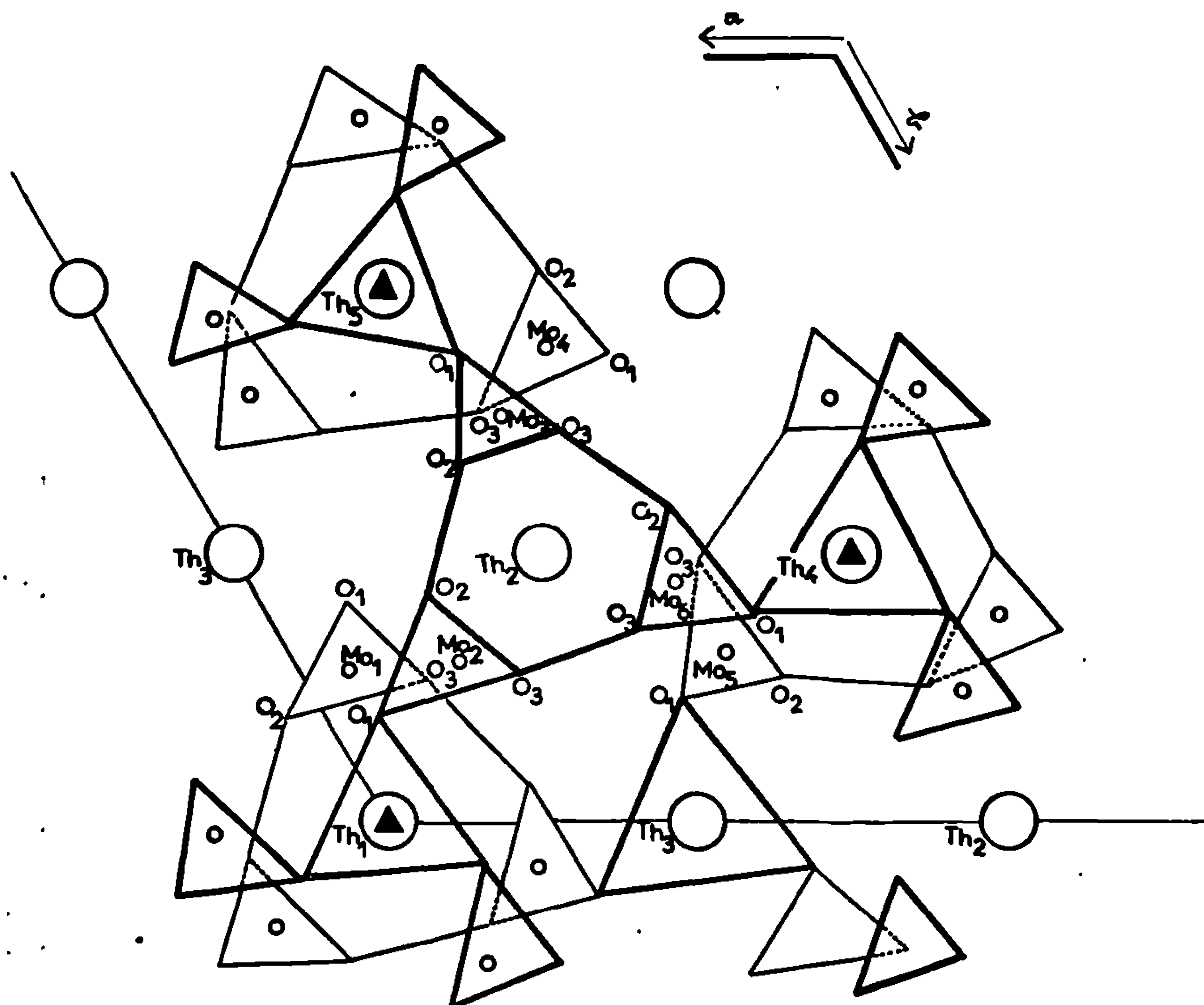
L'atome de thorium du type 1 en (0, 0, 0) de symétrie ponctuelle $\bar{3}$ est entouré de 12 atomes d'oxygène $O_{2,1}$, $O_{3,1}$ et $O_{1,2}$ appartenant respectivement aux tétraèdres MoO_4 correspondant aux atomes de molybdène des types 1 et 2.

L'atome de thorium tétravalent du type 1 est donc dodécacoordonné et échange 1/3 de charge de valence électrostatique avec chacun des 12 atomes d'oxygène voisins. Les atomes de thorium des types 4 et 5, placés respectivement en (2/3, 1/3, 0) et (1/3, 2/3, 0) de symétrie ponctuelle 3, ont la même configuration que l'atome de thorium du type 1.

L'atome de thorium du type 2 en (1/3, 1/3, 1/2) est placé approximativement au centre d'un hexagone gauche presque régulier dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène O_2 et O_3 appartenant respectivement aux trois tétraèdres correspondant aux atomes de molybdène des types 2, 4, 6.

L'atome de thorium du type 3 en (1/3, 0, 1/2) est placé au centre d'un prisme à bases triangulaires dont les sommets sont occupés par les atomes

d'oxygène O_1 des tétraèdres correspondant aux atomes de molybdène des types 1, 4, 5. Les atomes de thorium des types 2 et 3 échangent chacun 2/3 de charge de valence électrostatique avec les six atomes d'oxygène environnants; ils sont hexacoordonnés (*figure*).



Projection de la structure sur le plan (001).

Pour cette structure nous trouvons des configurations analogues à celles que nous avons déjà rencontrées lors de l'étude de la structure de $HfMo_2O_8$ (4). Le réseau de molybdate de thorium est un super-réseau de celui du molybdate d'hafnium, équivalent au passage de la maille centrée à la maille du réseau hexagonal la plus simple. Nous avons là un exemple nouveau des possibilités de coordinence de l'atome de thorium, analogues à celles déjà rencontrées avec l'atome d'hafnium, mais avec une topologie plus variée.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) V. K. Trunov et L. Kovba, *Vest Mosk Univ.*, Ser. 11, Khim, 18, n° 3, 1963, p. 60-63.
(2) W. Freundlich et J. Thoret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 96-98.
(3) J. Borène, *Thèse*, 1967, n° C. N. R. S. A. O. 1121.
(4) A. Rimsky, J. Thoret et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1468.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e
et *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,*
associé au C. N. R. S.,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du bis-(fer tétracarbonyl-diéthyl-germanium).* Note (*) de MM. JEAN-CLAUDE ZIMMER et MICHEL HUBER, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude tridimensionnelle de la structure cristalline du composé $(FeGe(CO)_4(C_2H_5)_2)_2$ a permis la localisation de tous les atomes de la molécule à l'exception des atomes d'hydrogène.

La distance fer-germanium est de 2,492 Å et l'angle germanium-fer-germanium est de 75°,5.

Le facteur d'accord est R = 7,3 %.

Le bis-(fer tétracarbonyl-diéthyl-germanium) est un solide jaune clair obtenu par action de $Cl_2Ge(C_2H_5)_2$ sur $Fe(CO)_4Na_2$ [1].

Extrait par précipitation à basse température, le composé se présente sous la forme d'agrégats polycristallins qui, par recristallisation, fournissent des monocristaux parallélépipédiques propres à une étude aux rayons X.

ÉTUDE STRUCTURALE. — Les observations par goniométrie optique ont montré que le cristal est orthorhombique et les spectres pris en chambre de Weissenberg ont révélé que le groupe d'espace est P *bca* (D_{2h}^{15}) [2]. Les paramètres sont :

$$a = 9{,}55\ \text{Å}; \quad b = 13{,}49\ \text{Å}; \quad c = 17{,}31\ \text{Å}.$$

La densité mesurée est de 1,76 et correspond à 4 molécules par maille : le motif assymétrique est donc constitué d'une demi-molécule, soit un atome

TABLEAU I.

Paramètres atomiques.

(Coordonnées.)

Atome.	x.	$10^4\sigma_x$.	y.	$10^4\sigma_y$.	z.	$10^4\sigma_z$.
Ge_1	—0,0377	2,5	—0,0283	1,8	—0,0827	1,5
Fe_1	—0,1903	3,4	0,0533	2,4	0,0150	2,0
O_3	—0,2444	18	—0,1460	13	0,0691	10
O_4	—0,0537	20	0,2332	14	—0,0410	12
O_5	—0,3254	23	0,1425	14	0,1486	11
O_6	—0,4354	20	0,0499	16	—0,0870	12
C_7	—0,2211	26	—0,0671	19	0,0467	14
C_8	—0,1055	26	0,1607	18	—0,0209	16
C_9	—0,2698	38	0,1076	21	0,0960	16
C_{10}	—0,3360	29	0,0544	20	—0,0435	18
C_{11}	—0,0305	34	—0,2100	21	—0,1762	17
C_{12}	—0,1249	26	—0,1540	18	—0,1170	16
C_{13}	—0,0107	25	0,0491	18	—0,1774	13
C_{14}	—0,1480	27	0,0722	24	—0,2206	13

de fer, un atome de germanium, quatre groupements carbonyle et deux radicaux éthyle.

Le cristal utilisé mesurait $8.10^{-2} \times 12.10^{-2} \times 53.10^{-2}$ mm.

Les mesures d'intensité effectuées sur un diffractomètre à compteur avec la radiation Mo K_{α} ont porté sur 757 réflexions indépendantes dont 35 se sont avérées trop faibles pour que l'on puisse leur attribuer des valeurs significatives. Compte tenu du faible pouvoir absorbant et des dimensions réduites de l'échantillon, aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Les positions des atomes métalliques ont été déterminées par séries de Patterson bidimensionnelles.

Des séries de Fourier tridimensionnelles calculées à partir de ces positions ont permis de localiser les atomes de carbone et d'oxygène. L'affinement par moindres carrés ([3]) a précisé les coordonnées des 14 atomes (tableau I).

Le facteur d'accord au terme du dernier stade d'affinement était R = 7,3 % compte tenu de l'anisotropie de vibration des atomes métalliques (tableau II).

TABLEAU II.

Paramètres de vibrations thermiques.

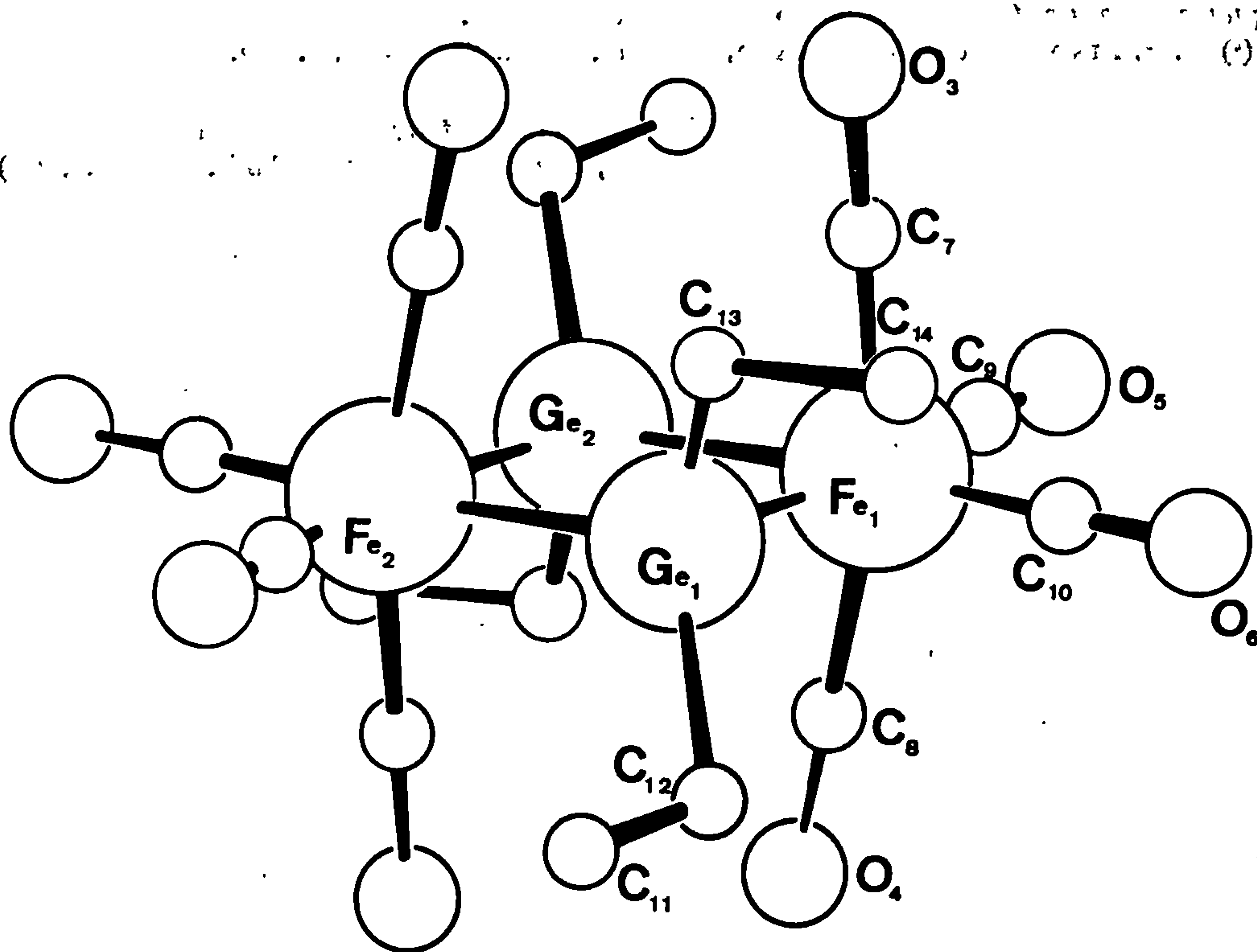
Atome.	β(1,1).	$10^5\sigma$.	β(2,2).	$10^5\sigma$.	β(3,3).	$10^5\sigma$.
Ge	0,008 30	38	0,004 20	19	0,003 83	13
Fe	0,007 31	46	0,004 45	27	0,004 19	17

Atome.	B.	σ.	Atome.	B.	σ.
O_3	5,3	0,4	C_9	7,2	0,9
O_4	6,7	0,5	C_{10}	5,2	0,7
O_5	7,0	0,5	C_{11}	7,2	0,9
O_6	7,2	0,5	C_{12}	5,2	0,7
C_7	4,0	0,6	C_{13}	4,3	0,6
C_8	4,8	0,7	C_{14}	6,4	0,8

RÉSULTATS. — L'origine est centre de symétrie pour la molécule puisque le motif est constitué d'une demi-molécule. Indépendamment de cette symétrie cristallographique, et avec une excellente approximation, correspondant peut-être aux erreurs d'expérience et de limitation de la série, la molécule admet un axe de symétrie d'ordre 2 passant par les atomes de germanium et reliant les deux radicaux éthyle attachés à un même atome de germanium; les radicaux carbonyle situés dans le plan des atomes métalliques et dans le plan perpendiculaire passant par les atomes de fer sont symétriques par rapport aux trois plans de symétrie du losange.

Il est intéressant de noter que les deux radicaux carbonyle liés à un même atome de fer et situés dans un plan perpendiculaire au losange ne sont pas équivalents du point de vue environnement par les radicaux éthyle, qui sont plus proches de l'un que de l'autre.

La valeur moyenne de la distance fer-germanium est de $2{,}49_2$ Å, les deux distances ne diffèrent que de 6.10^{-3} Å.



Les autres distances moyennes sont :

Fer-carbone	1,75 ± 0,03 Å
Carbone-oxygène	1,17 ± 0,04 »
Germanium-carbone	1,97 ± 0,01 »
Carbone-carbone	1,55 ± 0,01 »

Ces valeurs sont comparables à celles déterminées dans des structures analogues ([4]).

L'angle $Ge_2Fe_1Ge_1$ est de 75°,5, le losange est donc très allongé; l'angle moyen des liaisons Fe—C—O est de 177°, donc très proche de l'angle plat théorique.

L'écart de position par rapport aux plans principaux des atomes C et O n'excède pas 0,2 Å.

Cette étude, qui confirme la configuration stéréochimique que l'on pouvait attendre pour ce composé, a permis de préciser la distance fer-germanium de $2,49_2$ Å et la forme du losange.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) O. KAHN et M. BIGORGNE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 906.

(2) *Tables internationales de Cristallographie*, 1, p. 150.

(3) W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LEVY, *A. Fortran Cristallographie Least Squares Program*, Oak Ridge National Laboratory, 1962.

(4) P. F. LINDLEY et P. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, p. 382.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase* $WV_2O_{7,5}$.
Note (*) de Mlle Suzanne Mondet, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude du système tungstène-vanadium-oxygène par thermolyse ou réduction par le tungstène d'un mélange équimoléculaire de deux oxydes WO_3 et V_2O_5 a mis en évidence deux phases ternaires : $WV_2O_{7,5}$ quadratique, et WV_2O_7 monoclinique [(1), (2)]. Le présent travail concerne l'étude structurale de la phase quadratique.

Les monocristaux obtenus sont des parallélépipèdes très allongés suivant l'axe quaternaire.

Les données cristallographiques ont été déterminées sur clichés de cristal tournant et de Weissenberg par rotation autour de l'axe quaternaire.

Les paramètres sont $a = 19{,}50$ Å, $c = 3{,}70$ Å. L'existence des seules réflexions *hkl* pour $h + k + l = 2n$ donne le groupe d'espace I $(4/m)mm$.

Le volume de la maille est de 1407 Å^3. La densité pyenométrique dans le xylène $d = 5{,}15$ conduit à 10,6 motifs $WV_2O_{7,5}$, ou 16 groupements de formule $W_{0,66}V_{1,32}O_5$ nombre compatible avec les multiplicités du groupe spatial déterminé.

Les intensités sur les clichés de Weissenberg des strates *hk*0, *hk*1, *hk*2 ont été mesurées au microdensitomètre optique et corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Nous n'avons pas tenu compte de l'absorption en raison des très petites dimensions des monocristaux.

TABLEAU I.

Atomes.	Position de Wyckoff.	*x*.	*y*.	*z*.	B (Å)^2.
W	8 (*i*)	0,127	0,000	0,000	1,11
	8 (*i*)	0,405	0,000	0,000	0,97
	16 (*i*)	0,279	0,129	0,000	0,83
V	8 (*i*)	0,147	0,000	0,000	1,43
	8 (*i*)	0,402	0,000	0,000	1,43
	16 (*i*)	0,264	0,144	0,000	0,92
O_1	8 (*h*)	0,085	0,085	0,000	3,61
O_2	8 (*h*)	0,210	0,210	0,000	2,18
O_3	16 (*i*)	0,206	0,065	0,000	2,79
O_4	16 (*i*)	0,352	0,061	0,000	2,25
O_5	8 (*i*)	0,141	0,000	0,500	1,92
O_6	8 (*i*)	0,429	0,000	0,500	3,60
O_7	16 (*i*)	0,270	0,140	0,500	1,20

L'interprétation des projections de Patterson suivant $\vec{c}$ avec et sans pic origine nous a permis de donner les positions des atomes lourds. Les différents sites cristallographiques sont partiellement occupés par des atomes de tungstène ou des atomes de vanadium. Il s'agit de sites statistiquement

remplis. Les atomes de tungstène et de vanadium se répartissent ainsi dans les trois sites cristallographiques non équivalents :

— 4W et 4V en position x, o, o;
— 2W et 6V en position x', o, o;
— 4W et 10 V en position x'', y, o.

Nous avons placé autour des atomes de tungstène et des atomes de vanadium une configuration octaédrique des oxygènes (*fig.* 1). Les octaèdres d'un même niveau sont reliés entre eux par les sommets; ceux des niveaux o

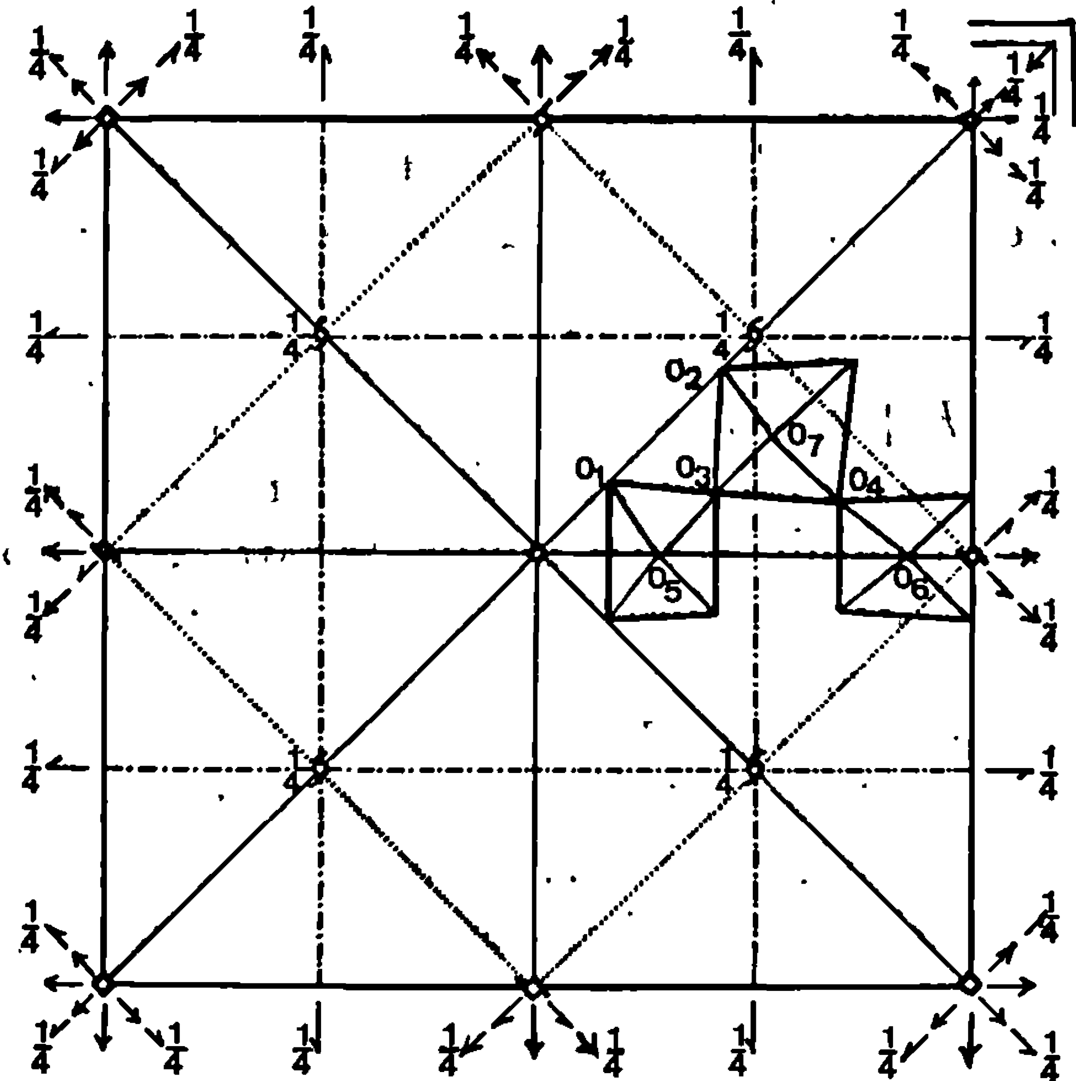


Fig. 1.

et 1/2 sont reliés par une arête. Ces octaèdres forment des blocs carrés (de quatre octaèdres de côté) à deux niveaux différents dans les plans (001) (*fig.* 2). Des chaînes infinies d'octaèdres, reliés par les sommets, s'alignent dans la direction de l'axe quaternaire, le paramètre c correspondant à la hauteur d'un octaèdre.

TABLEAU II.

Distances interatomiques.

	Moyenne.	Maximum.	Minimum.
V—O	1,93 Å	2,48 Å	1,55 Å
W—O	1,99 »	2,50 »	1,60 »
V—V	3,16 »	3,22 »	3,11 »
W—W	3,13 »	3,14 »	3,11 »
O—O	2,75 »	3,24 »	2,40 »

L'affinement sur ordinateur « C. D. C. 3600 » selon un programme procédant par essais et retouches ([3]) pour les taches observées des trois strates donne un facteur de reliabilité $R = |F_0 - F_c|/F_0$ de 0,15 avec une corrélation de Gauss-Pierson de 97,5 %. Les facteurs de structure dans ce programme ont été calculés en tenant compte de la diffusion anomale. Nous avons rassemblé les valeurs des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique dans le tableau I et les valeurs des distances interatomiques dans le tableau II.

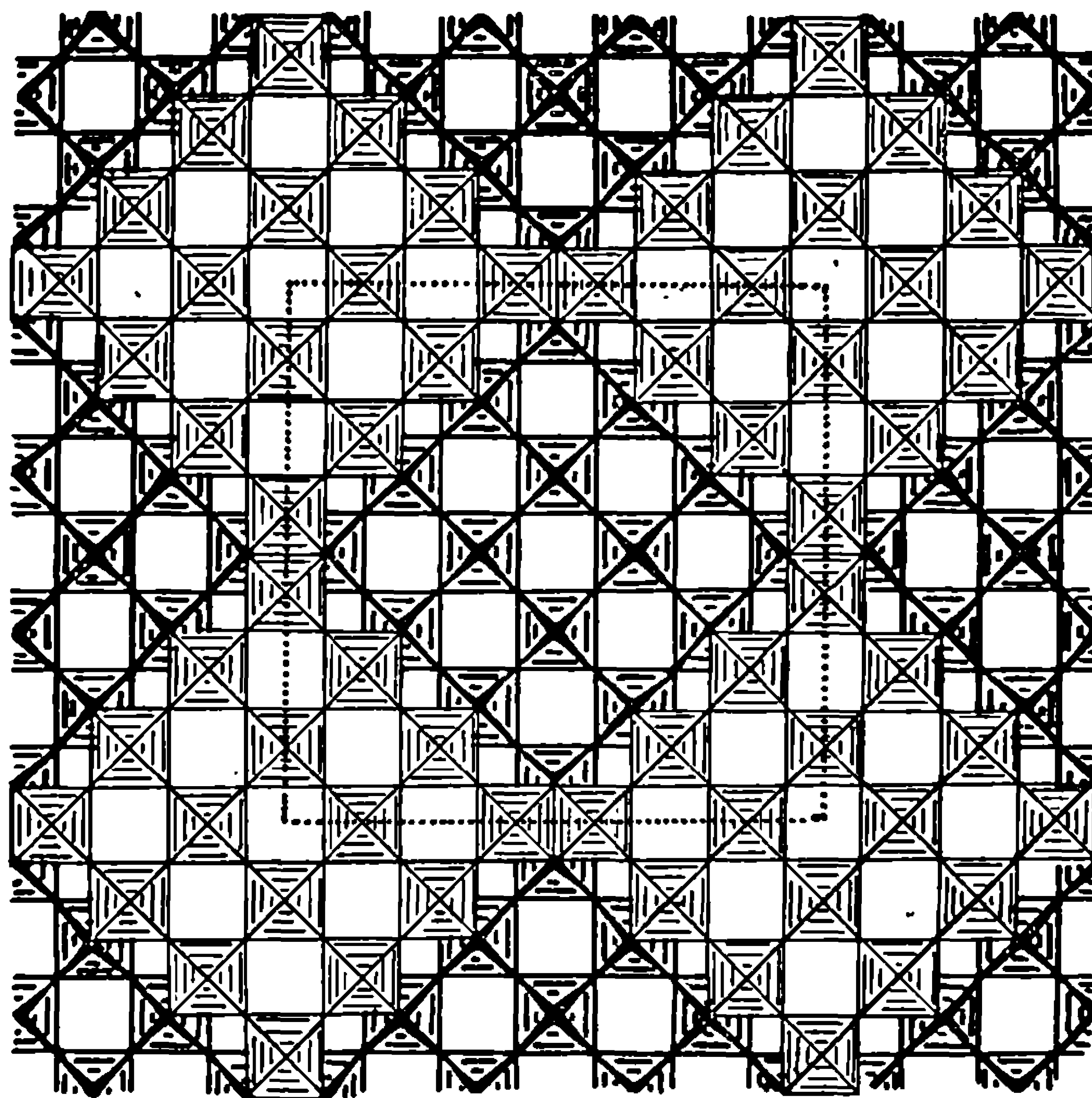


Fig. 2.

Cette structure présente beaucoup d'analogie avec celles déterminées par Wadsley et Roth pour les phases trouvées dans le système Nb_2O_5-WO_3 ([4]) et confirme le schéma donné tout récemment par Kihlborg et Israelsson ([5]).

(*) Séance du 4 décembre 1968.

([1]) W. Freundlich, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3077.
([2]) S. Mondet, A. Rimsky, J. Borene et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1145.
([3]) J. Borene, *Thèse*, Paris, 1967, n° C.N.R.S.A.O. 1121.
([4]) R. S. Roth et A. D. Wadsley, *Acta Cristallographica*, 19, 1965, p. 42.
([5]) L. Kihlborg et M. Israelsson, *Acta Chemica Scandinavica*, 22, 1968, p. 1685.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la p-méthyl-m-nitro-N-méthylaniline.* Note (*) de Mlle **Angèle Chiaroni**, MM. **Jean Berthou**, **Gérard Dauphin**, **Alain Kergomard** et **André Laurent**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de *p*-méthyl-*m*-nitro-N-méthylaniline $CH_3C_6H_3(NO_2)NHCH_3$ appartiennent au système monoclinique, groupe de symétrie $P2_1/c$ (no 14). Les paramètres de la maille sont :

$$a = 8{,}41 \pm 0{,}02; \quad b = 14{,}54 \pm 0{,}04; \quad c = 7{,}47 \pm 0{,}04 \text{ Å}; \quad \beta = 114^\circ \pm 1^\circ.$$

La structure a été déterminée par la méthode de l'addition symbolique qui a permis de trouver les phases de 210 réflexions sur 1249 réflexions observées. Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée dans l'espace à trois dimensions. La molécule est presque plane.

L'étude de la *p*-méthyl-*m*-nitro-N-méthylaniline a été entreprise à la suite de celle de la *p*-bromo-*m*-nitro-N-méthylaniline dans le but de préciser la nature des liaisons de l'atome d'azote dans les composés substitués de l'aniline.

On a obtenu les cristaux par évaporation lente de leur solution dans l'alcool éthylique à température ordinaire. Ils se présentent sous forme de plaquettes minces allongées parallèlement à l'axe *c*, de coloration rouge brun, très friables et s'altérant à l'air.

L'analyse complète du réseau réciproque a été effectuée par diagrammes de Weissenberg, en équi-inclinaison. Les intensités ont été mesurées à l'aide d'un densitomètre Nonius par rapport à une série de repères de noircissement.

La maille cristalline, qui appartient au système monoclinique et au groupe de symétrie $P2_1/c$ (no 14), a pour paramètres

$$a = 8{,}41 \pm 0{,}02 \text{ Å}; \quad b = 14{,}54 \pm 0{,}04 \text{ Å}; \quad c = 7{,}47 \pm 0{,}04 \text{ Å};$$
$$\beta = 114^\circ \pm 1^\circ \quad (\lambda\, \text{Cu K}\alpha_1 = 1{,}5405 \text{ Å}).$$

La valeur de la densité mesurée par flottation ($D_m = 1{,}31 \pm 0{,}03$ g.cm^{-3}) est en accord avec celle de la densité théorique ($D_x = 1{,}32 \pm 0{,}02$ g.cm^{-3}) calculée en supposant 4 molécules par maille.

La molécule ne possédant pas d'atome lourd et ne donnant pas de cristaux isomorphes de ceux du composé bromé, on a appliqué la méthode de l'addition symbolique de I. L. Karle et J. Karle pour déterminer les phases d'un certain nombre de réflexions. Après mise à l'échelle absolue des intensités des réflexions, les facteurs de structure normalisés $|E|$ ont été calculés. Les signes des réflexions ayant les valeurs de $|E|$ les plus élevées ont été progressivement déterminés à l'aide de la relation Σ_2 de Karle et Hauptman :

$$s E_H \sim s \sum_K E_K E_{H-K}.$$

En se fixant *a priori* trois signes absolus (définissant l'origine)

$\bar{7}$ 2 1	$\|E\| = 4,35$	+
$\bar{7}$ 1 2	3,77	+
0 1 4	4,30	+

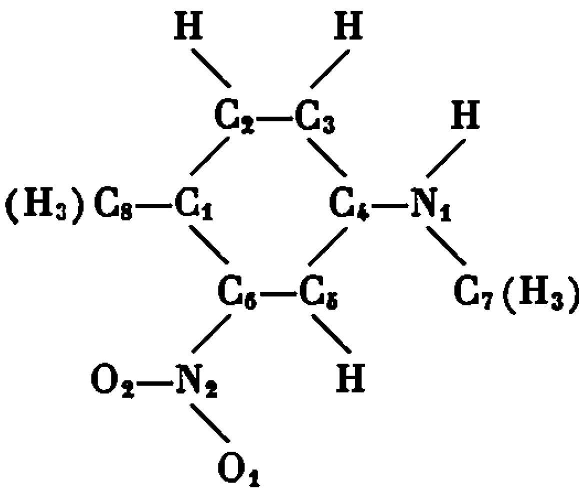
et quatre signes symboliques

$\bar{7}$ 2 3	$\|E\| = 3,51$	*a*
5 10 0	3,33	*b*
4 10 0	3,00	*c*
3 4 0	2,78	*d*

On a pu déterminer les signes de 210 réflexions. En outre, il est apparu qu'il existait très probablement entre les signes symboliques les relations :

$$b = +1, \quad a = c = d = -1.$$

Des sections de densité électronique parallèles au plan (001) effectuées avec les 210 valeurs de E dont les signes ont été ainsi déterminés ont permis de localiser tous les atomes de la molécule, sauf les oxygènes (10 atomes sur 12). Une nouvelle série de sections a alors été calculée en affectant à la totalité des réflexions observées (1249 réflexions) les phases imposées par les 10 atomes précédemment repérés, ce qui fit apparaître les 12 atomes de la molécule.



La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés, d'abord sur machine « Pallas N 32 » avec approximation diagonale de la matrice des coefficients, puis sur machine « Univac 3600 » à l'aide du programme de Busing et Levy utilisant la matrice complète des coefficients.

TABLEAU.

	$x.10^4$.	$y.10^4$.	$z.10^4$.
C 1	5 388	3 343	1 853
C 2	7 014	3 639	1 954
C 3	8 308	3 027	2 088
C 4	8 065	2 093	2 107
C 5	6 459	1 771	1 987
C 6	5 189	2 406	1 875
N 1	9 397	1 494	2 282
C 7	9 165	0 522	2 087
N 2	3 554	2 000	1 781
O 1	3 314	1 183	1 510
O 2	2 527	2 496	2 076
C 8	4 029	4 067	1 689

Dans les derniers cycles d'affinement, on a fait intervenir des facteurs d'agitation thermique anisotropes. La valeur finale du facteur résiduel est $R = 0,11$ pour 1249 réflexions indépendantes observées. Les coordonnées atomiques résultant de l'affinement sont rassemblées dans le tableau.

Aux erreurs expérimentales près, la molécule est plane, à l'exception des deux atomes d'oxygène et du carbone C_7 qui s'écarte légèrement du plan moyen du cycle. La valeur trouvée pour l'angle $C_4N_1C_7$ est de 123°, ce qui semble indiquer que les trois liaisons qui partent de l'atome d'azote N_1 sont à peu près coplanaires. On cherche actuellement à confirmer cette hypothèse en essayant de déterminer, par séries de différences, la position de l'atome d'hydrogène lié à l'azote.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine
et Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyseur galvanique continu, par prises d'essai discontinues, de différents gaz et vapeurs.* Note (*) de M. **Alain Berton**, présentée par M. Georges Champetier.

Le détecteur est constitué par une pile galvanique du modèle que nous avons décrit dans nos précédentes publications [1]. L'électrode en tamis de platine, circulaire, affleure à la surface de l'électrolyte ou est introduite sous la forme d'un manchon cylindrique dans un tube-laveur. L'électrolyte réactif est soit immobile, soit agité mécaniquement, soit renouvelé à la surface de l'électrode par l'aspiration discontinue utilisée.

Le rôle de cette dernière permet au système électrochimique de revenir à son état initial après un temps de repos suffisant pour que les produits de la réaction, qui peuvent polariser l'électrode, diffusent soit dans l'air, soit dans la masse liquide. C'est un phénomène analogue qu'on observe dans l'olfaction, et, c'est pour cette raison, que nous avons appelé ces détecteurs des « piles respirantes ». Le rythme « respiratoire », qui doit être le même pour une série de mesures, peut comprendre un temps de contact, avec les gaz et vapeurs à déceler, de une à plusieurs dizaines de secondes et un temps de repos de 10 s et plus, ce dernier pouvant être allongé notablement si l'on désire espacer les prélèvements.

Les piles à mélange nitrochromique, sensibles principalement aux alcools, aux aldéhydes, aux composés non saturés, peuvent fonctionner sans agitation de l'électrolyte; d'autres, comme les piles au ferricyanure de potassium en milieu alcalin, sensibles aux cétones, nécessiteront un renouvellement mécanique (barreau magnétique tournant) du liquide réactif à la surface de l'électrode. Ce qui peut être obtenu plus simplement par une aspiration discontinue dans un tube-laveur. Lorsque le mélange gazeux est aspiré, le tamis de platine est dégagé de la masse de l'électrolyte, tout en restant recouvert d'une mince couche de ce dernier. Au repos, le tube-laveur se remplit à nouveau de liquide et subit de la sorte, automatiquement, un lavage.

Suivant ces principes, nous avons mis au point des analyseurs en continu par prises d'essai discontinues de différents gaz et vapeurs. Nous décrirons ici celui qui s'applique au dosage du gaz carbonique. La pile est constituée par le système platine-eau de Javel du commerce (hypochlorite de sodium additionné de chromate de sodium)-platine, très sensible au gaz carbonique (quelques parties par million à plusieurs pour-cent). L'aspiration discontinue est assurée par un contacteur périodique mis en mouvement par une came reliée à un petit moteur électrique synchrone. Ce dernier agit également sur un robinet plat à trois voies, par l'intermédiaire d'un électroaimant, permettant les prises d'essai

successives de l'échantillon et d'un mélange-étalon, celui-ci pouvant être, dans le cas des mesures de confinement, un air prélevé à l'extérieur et dont la teneur en gaz carbonique est pratiquement constante, si la prise d'essai est judicieusement placée (0,35-0,4/1000). Autrement, le mélange gazeux étalon peut se trouver dans un sac en matière plastique, ou, dans le cas des vapeurs organiques, provenir des vapeurs saturantes surmontant une solution de concentration connue. L'emploi périodique de tels étalons rend la méthode précise et fidèle. Les valeurs obtenues sont reproductibles à 2 % près environ. Les mesures des courants galvaniques nécessitent naturellement un galvanomètre sensible à suiveur de spot enregistreur. Le montage de l'appareil est relativement simple et la durée des piles est de plusieurs mois sans changement de l'électrolyte.

Des analyseurs de ce modèle sont en cours d'étude pour le dosage de traces d'oxyde de carbone (avec des piles au chlorure de palladium ou de platine), d'anhydride sulfureux (avec des piles aux bicarbonates alcalins), de gaz acides ([2]) principalement.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

([1]) A. Berton, *Chimie analytique*, 41, 1959, p. 357; 45, 1963, p. 585 et 47, 1965, p. 502; *Mises au point de Chimie analytique*, Masson, Paris, X, 1962, p. 7.

([2]) A. Berton, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 460.

(42, *rue de Sèvres*, 92-*Ville d'Avray, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les orthophosphates doubles de métaux trivalents* (Fe, Al) *et de sodium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Gamondès, Ferdinand d'Yvoire** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation par voie humide de sept orthophosphates de fer et sodium que l'on caractérise par leur composition chimique, leur aspect microscopique et leur spectre X de poudre. Au composé $Na_4Fe_3H_8(PO_4)_9 . \sim 10\ H_2O$ correspond un phosphate d'aluminium et sodium isomorphe. Tous deux cristallisent dans le système hexagonal; leurs paramètres cristallographiques ont été déterminés.

Les phosphates doubles d'un métal trivalent (fer ou aluminium) et d'ammonium ou de potassium ont donné lieu à de nombreuses recherches [1]; par contre, les phosphates de fer et de sodium sont peu connus. La présente Note a pour objet la description de sept orthophosphates de fer et de sodium et d'un orthophosphate d'aluminium et de sodium cristallisés. Ces composés sont précipités par addition de soude à des solutions d'acide phosphorique contenant le métal trivalent, suivie d'une agitation de l'ensemble à 95-100°C pendant 3 jours.

Leurs conditions de préparation sont précisées dans le tableau I.

TABLEAU I.

1.	2.	3.	4.	5.
A	S_4	0,2	2.10^{-2}	$3,3.10^{-3}$
B	S_4	0,8	2.10^{-2}	3.10^{-3}
C	S_2	0,5	4.10^{-2}	–
	S_2	0,8	2.10^{-2}	$4,3.10^{-4}$
D	S_1	0,8	2.10^{-2}	$5,8.10^{-4}$
	S_2	0,8	4.10^{-2}	–
E	S_1	1	10^{-2}	$2,9.10^{-5}$
F	S_1	1,5	10^{-2}	$2,1.10^{-5}$
	S_2	1,5	10^{-2}	$3,3.10^{-5}$
G	S_2	2	10^{-2}	9.10^{-6}
	S_4	2	2.10^{-2}	7.10^{-5}

Chaque composé y est représenté par une lettre (colonne 1). Les solutions d'acide phosphorique, désignées par S_1, S_2 et S_4 (col. 2) ont des concentrations en P_2O_5 respectivement égales à 1, 2 et 4 moles/kg et des concentrations en Fe_2O_3 telles que le rapport molaire Fe/P (col. 4) soit égal à 10^{-2}, 2.10^{-2} ou 4.10^{-2}. La soude est ajoutée en solution à 8 moles NaOH/kg; le degré de neutralisation $R = NaOH/H_3PO_4$ (col. 3) varie de 0,2 à 2. Le rapport molaire Fe/P dans la solution après cristallisation est donné à la colonne 5.

En remplaçant le fer par l'aluminium dans la préparation du composé D, nous obtenons un phosphate de Al-Na isotype. Les deux sels forment des solutions solides.

Le tableau II rassemble les formules des différents composés et donne une brève description des cristaux. Il y a lieu de noter que les formules, déduites simplement des résultats d'analyse, ne représentent pas néces-

TABLEAU II.

A.	$NaFeH_5(PO_4)_3.H_2O$	Rose; prismes orthorhombiques
B.	$Na_2FeH_4(PO_4)_3.3H_2O$	Blanc; fines aiguilles à extinction droite et allongement positif
C.	$NaFeH_2(PO_4)_2.0,5H_2O$	Rose; plaquettes ou prismes à symétrie monoclinique
D.	$Na_4Fe_5H_8(PO_4)_9.\sim 10\,H_2O$ $Na_4Al_5H_8(PO_4)_9.\sim 10\,H_2O$	Blanc; plaquettes hexagonales; uniaxe négatif
E.	$Na_3Fe_2(PO_4)_3.\sim 3\,H_2O$	Vert pâle; lamelles
F.	$Na_3Fe_2(PO_4)_3.\sim 4\,H_2O$	Vert pâle; lamelles allongées, extinction droite, allongement positif
G.	$Na_3Fe(PO_4)_2.\sim 1\,H_2O$	Beige clair; plaquettes fortement biréfringentes

sairement la structure réelle des composés. Notamment, les premiers résultats d'une étude en cours du composé G par analyse thermique et spectrographie infrarouge permettent de considérer comme peu probable la présence de molécules d'eau dans la structure.

A notre connaissance, les composés que nous décrivons sont nouveaux, à l'exception de la phase A signalée récemment par Lehr et coll. [1] et du phosphate de Al-Na de type D qui semble avoir été obtenu par Haseman,

TABLEAU III.

B.		C.		D(Fe).			D(Al).		
d (Å).	*i.*	*d* (Å).	*i.*	*d* (Å).	*i.*	*h k.l.*	*d* (Å).	*i.*	*h k.l.*
7,68	ttF	8,15	ttf	9,27	ttF	00.1	9,05	ttF	00.1
6,10	ttf	7,28	ttf	8,86	mf	11.0	8,67	mf	11.0
5,83	tf	6,43	ttf	7,94	F	10.1	7,75	F	10.1
5,69	tf	6,10	F	7,68	mf	20.0	7,50	mf	20.0
4,49	mf	5,69	tF	6,40	mf	11.1	6,26	mf	11.1
4,38	f	4,78	ttf	5,91	mf	20.1	5,77	mf	20.1
4,25	tf	4,50	ttf	5,80	f	21.0	5,67	f	21.0
3,878	f	4,43	ttf	5,08	ttf	30.0	5,01	ttf	30.0
3,856	ttf	4,17	tf	4,913	mf	21.1	4,808	m	21.1
3,723	tf	4,04	mF	4,627	f	00.2	4,526	f	00.2
3,680	ttf	3,99	tf	4,474	tf	30.1	–	–	–
3,531	tF	3,93	tf	4,426	f	22.0	4,326	f	22.0
3,42	tf	3,83	tf	4,250	F	31.0	4,158	F	31.0
3,350	mf	3,67	tf	4,100	f	11.2	–	–	–
3,327	f	3,394	f	3,991	m	22.1	3,907	m	22.1
3,21	ttf	3,348	mf	3,979	tf	20.2	3,875	tf	20.2
3,158	tF	3,33	ttf	3,863	tF	31.1	3,781	tF	31.1
3,14	ttf	3,255	f	3,616	f	21.2	3,536	f	21.2
3,045	tf	3,215	f	3,540	m	40.1	3,465	m	40.1
3,01	ttf	3,162	ttF	3,521	f	32.0	3,446	f	32.0
2,950	ttf	3,090	f	3,433	mf	30.2	3,355	mf	30.2
2,917	mF	3,052	m	3,345	f	41.0	3,275	f	41.0
2,902	f	3,044	mf	3,287	tF	32.1	3,218	tF	32.1
2,890	f	3,011	F	3,196	tf	22.2	3,128	tf	22.2

TABLEAU III *(Suite)*.

E.		F.				G.	
d (Å).	i.	d (Å).	i.	d (Å).	i.	d (Å).	i.
17,68	F	10,32	ttF	2,963	F	7,63	tF
6,09	ttF	6,80	m	2,924	mF	7,58	tF
5,08	m	5,16	m	2,887	tf	7,04	tF
4,78	mF	4,94	mF	2,860	tf	5,17	ttf
4,51	m	4,74	mF	2,745	tF	4,89	m
3,99	mF	4,44	mF	2,717	mf	4,79	tF
3,91	ttf	4,30	mF	2,588	F	3,642	f
3,83	ttf	4,19	mF	2,564	tF	3,579	F
3,555	m	4,10	tf	2,537	F	3,514	ttf
3,350	m	3,96	tf			3,340	m
3,263	tF	3,883	m			3,285	ttF
3,211	tF	3,77	f			3,234	tF
3,106	m	3,63	f			3,185	mf
2,884	F	3,560	m			2,677	ttf
2,804	tf	3,484	mF			2,635	mF
2,741	m	3,371	mF			2,632	F
2,645	m	3,304	mF			2,605	tf
2,620	mF	3,114	f			2,577	F
2,534	tf	3,081	tf			2,528	tF
2,501	f	3,048	mf			2,336	tf

Brown et Whitt ([2]); mais la formule empirique que ces auteurs donnent de leur produit (n° 12) diffère sensiblement de celle que nous attribuons au composé D.

On trouvera au tableau III la liste des premières distances réticulaires des composés avec les intensités correspondantes (Chambre Seemann-Bohlin, radiation Co K_α).

L'analyse du spectre X de poudre des phosphates de type D montre qu'ils cristallisent dans le système hexagonal avec les paramètres suivants :



$a = 17,700 \pm 0,005$ Å,
$c = 9,259 \pm 0,008$ Å,
$V = 2\,512$ Å^3.



$a = 17,327 \pm 0,005$ Å,
$c = 9,050 \pm 0,003$ Å,
$V = 2\,353$ Å^3.

Les mesures de densité par la méthode pycnométrique conduisent à un nombre de groupements formulaires par maille, Z = 3.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

([1]) J. R. LEHR, E. H. BROWN, A. W. FRAZIER, J. P. SMITH et R. D. THRASHER, *Cristallographie properties of fertilizer compounds, Chem. Engineering*, Bull. n° 6, mai 1967, Tennessee Valley Authority (composé n° 75).

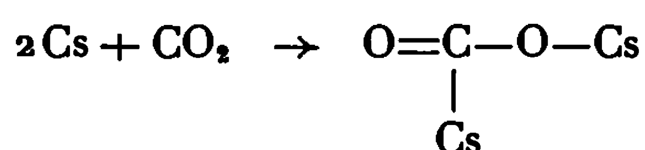
([2]) J. F. HASEMAN, E. H. BROWN et C. D. WHITT, *Soil Science*, 70, 1950, p. 257-271.

(Laboratoire de Chimie de l'École des Mines associé au C. N. R. S., 60, boulevard Saint-Michel, 75-Paris, 6e.)

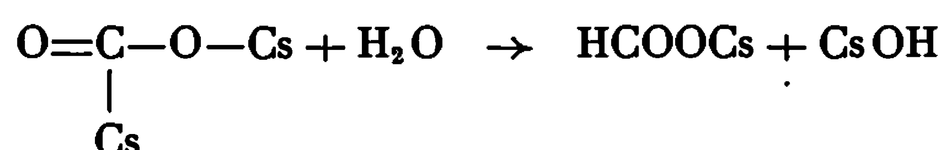
CHIMIE MINÉRALE. — *Action du césium sur l'oxysulfure de carbone.* Note (*) de MM. **Michel Borsier** et **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

Le césium métallique réagit avec l'oxysulfure de carbone gazeux pour donner un composé de formule CsCOSCs ou CSOCs, le césiothioformiate de césium, dont l'hydrolyse donne une molécule de thioformiate et une molécule d'hydroxyde de césium.

Des expériences précédentes ([1]) ont montré que le césium métallique réagit sur l'anhydride carbonique pour donner :



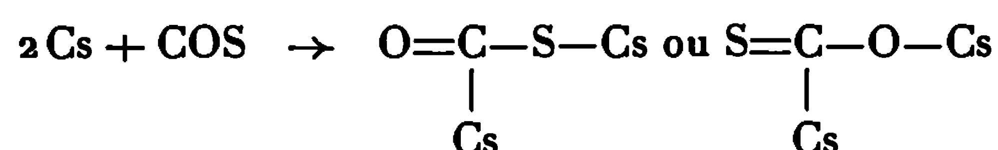
et, après hydrolyse,



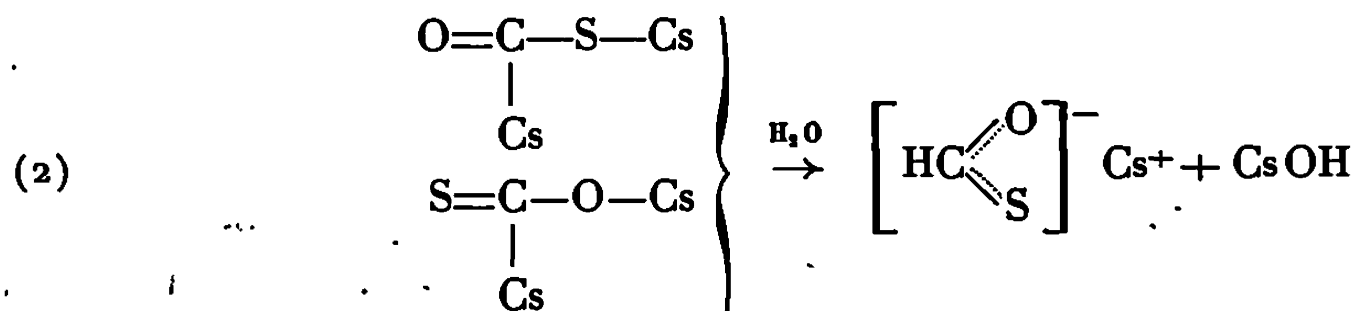
Celles qui font l'objet de cette Note poursuivent l'étude des réactions du césium sur des composés voisins de l'anhydride carbonique.

L'oxysulfure de carbone est une molécule dont la structure est homologue de celle du gaz carbonique; on peut donc s'attendre à une réaction pratiquement semblable. Les expériences présentes montrent que le césium réagit de manière identique sur les deux molécules.

On obtient ainsi avec l'oxysulfure de carbone :



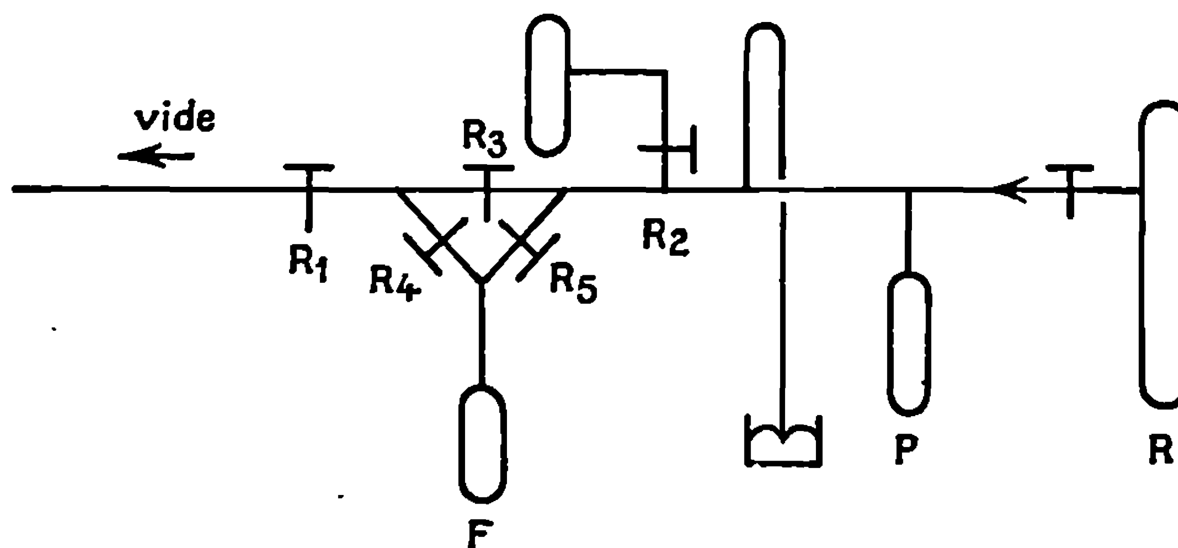
Par les procédés de manipulation utilisés, il n'était pas possible de choisir entre les deux possibilités de réaction. En effet, l'hydrolyse donne



et l'ion $(HCOS)^-$ se stabilise par résonance. Seuls la mesure de la chaleur de réaction ou un spectre infrarouge du composé césié pourrait lever l'ambiguïté.

MÉTHODE. — L'appareillage utilisé est schématisé dans la figure.

Dans un premier temps, le césium est distillé sous vide dans la chambre de réaction R, suivant la méthode de De Postis ([3]). Puis, le gaz contenu dans G est introduit dans le volume V_0 compris entre les robinets R_2, R_3, R_5 et R_6, et préalablement étalonné. La pression P_0 du gaz est lue sur le manomètre à mercure et la connaissance du produit P_0V_0 initial permet de connaître le nombre de molécules mises en réaction.



L'oxysulfure de carbone est ensuite envoyé sur le césium en ouvrant R_6. La réaction est immédiate et elle produit un fort dégagement de chaleur. L'attaque se fait sur toute l'épaisseur de la couche métallique si celle-ci est suffisamment mince; le produit de réaction est gris bleu.

Lorsque tout le métal a réagi, on piège le gaz en excès dans P, on ferme R_6 et l'on mesure la pression finale P_f de manière à calculer le nombre de molécules excédentaires. Cet excès de gaz est ensuite éliminé du volume V_0. Enfin, le produit de réaction est décomposé à froid par la vapeur d'eau provenant du récipient F. On observe un changement de coloration et un excès d'eau condensé en R permet d'obtenir une solution brun très foncé.

RÉSULTATS. — On a la réaction suivante :

$$a\,\mathrm{Cs} + \mathrm{COS} \rightarrow \mathrm{COSCs}_a,$$

$$a = \frac{\text{nombre d'atomes de Cs}}{\text{nombre de molécules de COS}},$$

$$a = \frac{m}{132,9} \times \frac{(273,1 + t) \times 760 \times 22\,416}{(P_0 - P_f)\,V_0 \times 273,1};$$

P_0, P_f, pressions initiale et finale;
t, température de mesure de P_0 et P_f.

Une série de cinq manipulations a donné

$$a = 2,0$$

aux erreurs expérimentales près.

En se référant à l'action du césium sur l'anhydride carbonique (1) on pouvait penser que les réactions (1) et (2) sont applicables,

Il nous fallait donc identifier et doser les deux produits résultant de l'hydrolyse.

Une préparation ayant utilisé $2,2.10^{-2}$ at-g de césium est hydrolysée. Le volume de la solution obtenue est ajusté à 100 ml. Une prise de 5 ml de cette solution est titrée par HCl N/10. On obtient un virage à 5,6 ml, ce qui correspond à $1,12.10^{-2}$ équivalents pour 100 ml. L'hydrolyse donne bien 1 mole de CsOH par mole de $COSCs_2$.

L'acide thioformique est plus difficile à identifier, car c'est un composé très instable qui s'hydrolyse facilement. On peut néanmoins réussir à précipiter d'une solution provenant de l'hydrolyse quelques-uns des sels qu'il forme avec les métaux lourds.

En acidifiant la solution et en la traitant par quelques millilitres d'une solution d'acétate de plomb, on obtient un précipité jaune serin qui vire immédiatement au rouge sang puis au marron brun, réaction caractéristique du thioformiate de plomb ([3]). La même réaction effectuée avec une solution de nitrate d'argent donne un précipité blanc noircissant immédiatement ([3]).

Une mesure directe de la quantité d'acide thioformique obtenue n'est pas possible, mais on peut y accéder indirectement par oxydation de la solution. En milieu acide à chaud, la réaction d'oxydation avec le permanganate de potassium pourrait être



$$(3)\quad HCOSH + 6HCl + 2KMnO_4 \rightarrow H_2SO_4 + 2MnCl_2 + 2KCl + CO_2 + 3H_2O$$

Une prise de 10 ml de la solution acidifiée par HCl N est dosée par $KMnO_4$ 0,2 M et donne un virage à 11 ml, c'est-à-dire $2,2.10^{-3}$ ions permanganate. La concordance de ce chiffre avec celui que l'on calcule à partir des réactions (1), (2), (3), et des quantités de césium mises en réaction confirme la formule du composé obtenu.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) R. SETTON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1400.
(2) J. DE POSTIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (II), 5, 1944, p. 196.
(3) V. AUGER, *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 800.

(Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 45-Orléans-La Source, Loiret.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de la forme α des acides silicomolybdiques cristallisés. Mise en évidence d'un anhydride.* Note (*) de MM. **Jean Amiel**, **Paul Rabette** et Mme **Danièle Olivier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude thermique et gravimétrique des acides $[SiMo^{VI}_{12}O_{40}]H_4.5H_2O$ (Oα), $\left[Si\,{}^{Mo^{VI}_{10}}_{Mo^{V}_{2}}\,O_{40}\right]H_6.6H_2O$ (IIα) et $\left[Si\,{}^{Mo^{VI}_{8}}_{Mo^{V}_{4}}\,O_{40}\right]H_8.6H_2O$ (IVα) a été réalisé sous azote. La stabilité thermique de ces produits est directement proportionnelle à leur degré de réduction. Pour une vitesse de chauffe de 300°C/h les températures de décomposition sont (Oα) : 370°C, (IIα) : 390°C, (IVα) : 445°C. Un anhydride a pu être isolé dans le cas du (IVα).

Nous avons repris l'étude faite par S. F. West (1) sur l'acide Oα pour la préciser et l'étendre aux acides réduits à 2 et 4 électrons (IIα et IVα).

Préparation. — $(SiMo_{12}O_{40})H_4.5H_2O$ est précipité de sa solution aqueuse par l'acide perchlorique ($d = 1,67$) puis les cristaux sont lavés abondamment avec HCl fumant et séché sur pastilles de soude et P_2O_5. Les acides réduits cristallisés ont été préparés suivant la méthode de Massart (2). Tous les produits sont soumis à un vide primaire de 2 h en présence de P_2O_5 et de pastilles de soude.

Tableau.

	(Oα) $[SiMo^{VI}_{12}O_{40}]H_4.5H_2O$.	(IIα) $\left[Si\,{}^{Mo^{VI}_{10}}_{Mo^{V}_{2}}\,O_{40}\right]H_6.6H_2O$.	(IVα) $\left[Si\,{}^{Mo^{VI}_{8}}_{Mo^{V}_{4}}\,O_{40}\right]H_8.6H_2O$.
Départ de l'eau de cristallisation....	80–180°	80–170°	80–160°
Isotherme de 1 h à 150°C...........		Acides anhydres isolés	
Départ de l'eau de constitution (A. T. G. : ΔP %).	290–370° (1,75 % ≃ $2H_2O$)	290–375° (2,40 % ≃ $3H_2O$)	290–400° (3,75 % ≃ $4H_2O$)
Isotherme de 1 h à 346°C...........	Décomp. totale	Décomp. partielle	Anhydride
Sommet pic A. T. D. de décomposition (ΔT = ± 3°C)....	370°C	390°C	445°C

Dosages. — Ils se font après remise en solution dans de l'eau désoxygénée par barbotage d'azote. Le degré de réduction est contrôlé par polarographie sur électrode de platine tournante et par manganimétrie. Les acidités sont dosées par alcalimétrie et conductimétrie, le molybdène et le silicium par spectrophotométrie ultraviolette (3).

Techniques employées. — L'étude thermogravimétrique est effectuée sous azote à la vitesse de chauffe de 300°C/h; la précision des mesures

est de 2 %. L'analyse thermique différentielle (A. T. D.) est réalisée sous azote dans une tête à trois éléments de notre fabrication ([4]) adaptable sur l'appareil Netzsch. La sensibilité du couple différentiel est de 0,03°C/mm, les températures sont lues avec une précision de 6°C/mm. La vitesse de chauffe est de 300°C/h. Les clichés aux rayons X sont effectués dans une chambre Guinier-de Wolf II avec le rayonnement K_α du cuivre.

Résultats expérimentaux. — Les résultats sont consignés sur la figure et dans le tableau.

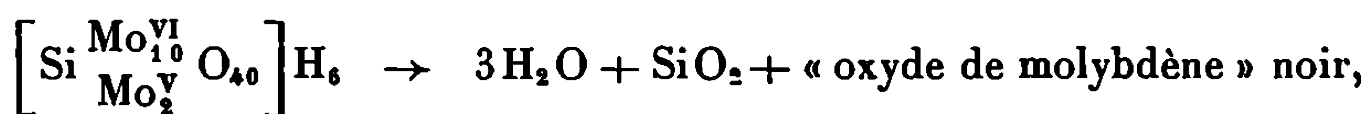
Discussion des résultats. — 1° *Influence du degré de réduction sur le départ des molécules d'eau de cristallisation des hydrates à environ* $6H_2O$. — Les masses moléculaires étant élevées la précision sur le nombre de molécules d'eau correspond à la précision de notre thermobalance, soit à $\pm 1 H_2O$. Pour un même hydrate à $\simeq 6H_2O$ le départ de l'eau de cristallisation se traduit sur les courbes d'A. T. D. par un pic endothermique simple pour (Oα), double pour (IIα) et triple pour (IVα). Cette multiplicité croissant dans le même sens que le degré de réduction, peut s'expliquer de la façon suivante :

Si l'on admet avec Linnet ([5]) que les molécules d'eau d'hydratation se répartissent en deux groupes, les unes liées par liaison hydrogène avec le proton, les autres liées à l'anion par liaison hydrogène et avec Keggin ([6]) que la répartition de la charge sur l'anion a une symétrie sphérique, les molécules d'eau liées à l'anion le seront toutes par des liaisons de force semblables, mais il n'en sera pas de même pour les liaisons hydrogène avec les protons; en effet, ces protons sont liés à l'anion par des forces d'intensité différentes. Si l'on extrapole les résultats obtenus en solution à la théorie des cristaux ioniques [4 acidités fortes pour (Oα), 4 fortes, 2 faibles pour (IIα) et 4 fortes, 2 faibles et 2 très faibles pour (IVα) ([3])], plus l'acidité est faible plus le proton est lié à l'anion et plus les liaisons hydrogène entre ce proton et les molécules d'eau en seront affaiblies. On comprend donc que le départ des molécules d'eau d'hydratation se fasse en un, deux et trois groupes suivant le degré croissant de réduction.

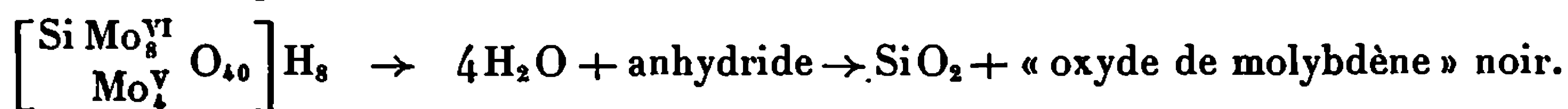
2° *Influence du degré de réduction sur le départ de l'eau de constitution et sur la décomposition de l'anion.* — En atmosphère inerte le départ de l'eau de constitution se fait suivant les schémas suivants ([7]) :



$$[\mathrm{Si\,Mo_{12}^{IV}\,O_{40}}]\mathrm{H_4} \rightarrow 2\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{SiO_2} + 12\,\mathrm{MoO_3},$$



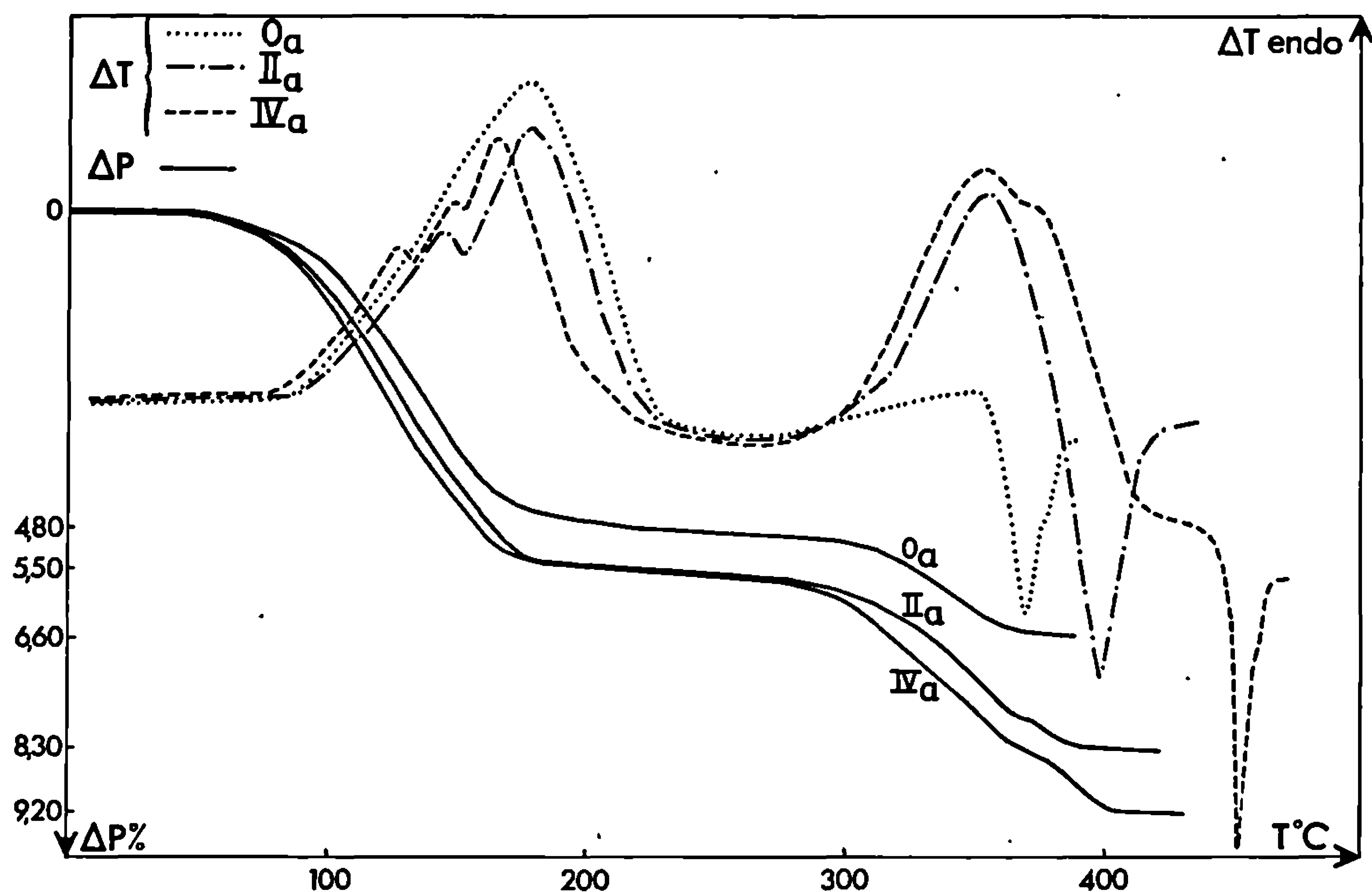
$$\left[\mathrm{Si}\,\begin{matrix}\mathrm{Mo_{10}^{VI}}\\ \mathrm{Mo_2^{V}}\end{matrix}\,\mathrm{O_{40}}\right]\mathrm{H_6} \rightarrow 3\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{SiO_2} + \text{« oxyde de molybdène » noir},$$



$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Si\,Mo_8^{VI}}\\ \mathrm{Mo_4^{V}}\end{matrix}\,\mathrm{O_{40}}\right]\mathrm{H_8} \rightarrow 4\,\mathrm{H_2O} + \text{anhydride} \rightarrow \mathrm{SiO_2} + \text{« oxyde de molybdène » noir.}$$

Pour (Oα) le départ endothermique des 2 molécules d'eau est superposé sur la courbe d'A. T. D. au pic exothermique de décomposition. En fait leur départ provoque immédiatement l'effondrement de l'anion. Pour (IIα) le pic endothermique suivi sans palier par le pic exothermique

de décomposition et l'analyse du thermogramme montrent que deux molécules d'eau partent d'abord suivies aussitôt de la troisième dont le départ est superposé à la libération de SiO_2 et d' « oxyde de molybdène » (ce qui entraîne sur le thermogramme une modification de la vitesse de déshydratation). Pour (IVα) le pic endothermique est double suivi d'un petit palier avant la décomposition de l'anion. L'étude thermogravimétrique du composé isolé après un isotherme de 1 h 30 mn à 346°C



montre que ce composé (IVα)′ ne possède plus d'eau de constitution. Ce composé est soluble dans l'eau et son polarogramme en milieu HCl 0,5 M est identique à celui du (IVα). Le cliché aux rayons X prouve qu'il n'est pas décomposé en SiO_2 et oxyde de molybdène.

L'ensemble de ces résultats nous permet de penser que (IVα)′ est un anhydride dont l'existence est rendue possible par la réduction de l'anion. L'étude R. P. E. ([8]) des solutions concentrées de (IVα) indique une localisation des quatre électrons dans l'anion (structure hyperfine). Cette localisation se faisant sans doute suivant la symétrie du modèle de Keggin, le départ des quatre oxygènes entraînés dans l'eau de constitution laisse un anhydride auquel une symétrie plus grande rend sa stabilité possible. L'hétéropolyanion voit donc sa stabilité croître en fonction de son degré de réduction, ce fait est d'ailleurs confirmé par l'élévation de la température de décomposition de l'anion qui augmente de 20°C quand on passe de (Oα) à (IIα) et de 50°C quand on passe de (IIα) à (IVα). On peut d'autre part remarquer que les deux molécules d'eau correspondant au

départ des protons faiblement liés se font sensiblement à la même température pour les trois acides. Les protons plus fortement liés partent à une température supérieure (*fig.*). Ce fait est très net dans le cas du (IVα) où le dédoublement du pic endothermique indique le départ de 2 + 2 molécules d'eau.

Il y a donc cohérence totale entre les observations faites à l'état solide et en solution. En particulier on peut rapprocher l'existence de l'anhydride de (IVα) du fait qu'en solution cet acide ne se détruit pas en présence des ions OH^-.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) SH. F. WEST et L. F. AUDRIETH, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1069-1072.
(2) R. MASSART, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3137 et précédents articles.
(3) R. MASSART, *Thèse* (Paris, 1967, n° AO 1877).
(4) D. OLIVIER et P. RABETTE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1451.
(5) J. W. LINNET, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3796-3803.
(6) J. F. KEGGIN, *Proc. Roy. Soc.*, 1933, p. 75-100.
(7) L'étude des produits de décomposition fera l'objet d'une Note très prochaine aux *Comptes rendus*.
(8) P. RABETTE, CL. ROPARS et J. PH. GRIVET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 153.

(*Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Méthode semi-empirique des orbitales moléculaires appliquée aux ions des métaux de transition. Application à l'ion* $MnCl_6^{2-}$ Note (*) de MM. **Yves Layec** et **Jacques-E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

L'interprétation du spectre par réflectance de l'ion hexachloromanganate IV a été entreprise. Le calcul des orbitales de recouvrement de groupe a été effectué à l'aide d'un ordinateur « C. A. B. 500 ». Plusieurs cas de résolution du déterminant séculaire sont envisagés qui nécessitent un ordinateur plus puissant.

Dès 1952, M. Wolfsberg et L. Helmholz appliquèrent la théorie des orbitales moléculaires à l'étude du spectre et de la structure électronique d'ions minéraux tétraédriques. Cette méthode fut ensuite reprise et modifiée par C. J. Ballhausen et H. B. Gray [2]. Dans ces travaux la méthode est utilisée dans sa forme C. L. O. A.-C. A. C. (combinaisons linéaires des orbitales atomiques-champ autocohérent).

Dans le but de confirmer la validité de cette méthode et de préciser les valeurs respectives des diverses approximations nous essayons de l'appliquer au complexe octaédrique K_2MnCl_6 dont la structure cristalline a été étudiée à l'aide de la radiocristallographie par P. C. Moews [3]. Les distances interatomiques mesurées sont pour Mn-Cl : 2,276 Å ± 0,004. A l'aide du système de coordonnées choisi nous obtenons pour l'ion $MnCl_6^{--}$ des combinaisons linéaires d'orbitales analogues à celles utilisées par H. D. Bedon, S. M. Horner et S. Y. Tyree Jr [4].

Les fonctions d'onde des orbitales atomiques sont de la forme

$$\Phi \doteq R_{n1}.Y, \qquad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{ll} Y_{ns} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, & Y_{nd\sigma} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}(3\cos^2\theta - 1)' \\ Y_{np\sigma} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, & Y_{nd\pi} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta - \cos\theta - \sin\varphi, \\ Y_{np\pi} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi; & \end{array} \right.$$

$$R_i = \sum_j C_{ij} U_j(r), \qquad U(r) = N r^{n-1} e^{-\mu r},$$

N étant le coefficient de normalisation égal à $(2\mu/a_h)^{2n+1}/2n\,!$. a_h permet la transposition des unités classiques en unités atomiques. Ce coefficient est égal au premier rayon de Bohr $a_h = 0{,}52917$ Å. Les termes C_{ij} et μ des fonctions radiales ont été calculés suivant la méthode analytique de Hartree-Fock par J. W. Richardson, W. C. Niewport, R. R. Powell et W. F. Edgell [5] pour les métaux de transition et par R. E. Watson et A. J. Freeman [6] pour le chlore.

Le calcul des orbitales de recouvrement de groupe $G_{ij} = KS_{ij} = K\int \Phi_i \Phi_j \, d\tau$ à l'aide d'un ordinateur « C. A. B. 500 » nécessite la décomposition de ces intégrales en intégrales plus simples de forme générale

$$A_k = \int_1^{\infty} \xi^k e^{-p\xi} \, d\xi \qquad \text{et} \qquad B_k = \int_{-1}^{1} \eta^k e^{-pt\eta} \, d\eta$$

donnant des expressions globales analogues à celles de R. S. Mulliken [7] :

$$S = k \sum_{l,m} K_m \sum_{i,j} A_i B_j.$$

Nous donnons dans le tableau I les valeurs des intégrales de recouvrement S_{ij} et des intégrales de groupes G_{ij}.

TABLEAU I.

	S.	G.		S.	G.
(4 s, 3 s)	0,198	0,486	(4 p, 3 p)	0,100	0,141
(4 s, 3 p)	0,125	0,307	(4 p, 3 s)	0,344	0,486
(3 d, 3 p)	0,130	0,224	($4 p_\pi$, $3 p_\pi$)	0,123	0,246
(3 d, 3 s)	0,135	0,234	($3 d_\pi$, $3 p_\pi$)	0,080	0,160

Nous devons ensuite résoudre le déterminant séculaire $|H_{ij} - G_{ij} E| = 0$ pour lequel nous rejetons l'approximation de Hückel non valable dans ce cas.

Les valeurs de $H_{ii} = \Phi_i H \Phi_i \, d\tau$ sont supposées égales à l'énergie d'ionisation de la couche électronique. Pour l'évaluation de ces termes nous disposons de deux méthodes : celle de « l'ion libre » et celle de « l'ion hybride ». La première utilisée constamment pour le métal central donne d'après A. Viste et H. B. Gray [8], des valeurs trop élevées pour les atomes du coordinat. Dans celle-ci on utilise les tables spectroscopiques de C. E. Moore [9] dans lesquelles on considère que

$$H_{ii} = -\,\text{E. I. E. V.}$$

(énergie d'ionisation à l'état de valence), où

$$\text{E. I. E. V.} = \text{PI}_{\text{initial}} + \text{AE}_{\text{final}} - \text{AE}_{\text{initial}}$$

(PI, potentiel d'ionisation; AE, augmentation d'énergie par rapport au niveau fondamental)

pour une charge et une configuration données obtenant ainsi pour chaque orbitale une série de courbes de variation de l'énergie E. I. E. V. (en cm^{-1}) en fonction de la charge portée (tableau II).

TABLEAU II.

Configuration.		Charge. 0.	1.	2.	3.
3 d	$3d^n$	46 560	143 572	270 614	431 000
	$3d^{n-1}4s$	75 365	165 123	—	493 000
	$3d^{n-1}4p$	83 079	199 459	333 459	501 000
4 s	$d^n s$	57 289	126 147	209 333	316 000
	$d^{n-1}s^2$	69 437	142 609	—	—
	$d^{n-1}sp$	79 972	154 669	—	—
4 p	$d^n p$	32 687	88 480	157 790	—
	$d^{n-1}sp$	41 417	96 000	—	—
	$d^{n-1}p^2$	39 961	—	—	—

Pour les atomes du coordinat la méthode dite de « l'ion hybride » est préférée, et consiste à prendre l'énergie E. I. E. V. égale à la valeur expérimentale de l'énergie d'ionisation du même élément dans des molécules simples contenant le plus souvent de l'hydrogène. Dans le cas de l'ion considéré dans ce travail, nous avons pris les valeurs mesurées par R. E. Fox [10] pour HCl^+ :

$$-H_{p_\pi p_\pi} = \mathcal{E}^2\Pi_i = (12,56 \pm 0,1)\ \text{eV} \quad \text{et} \quad -H_{p_\sigma p_\sigma} = \mathcal{E} A^2\Sigma^+ = 14,16\ \text{eV}.$$

Les termes non diagonaux sont par approximation, donnés par l'expression empirique $H_{ij} = FG_{ij}(H_{ii}.H_{jj})^{1/2}$ où le coefficient F est généralement pris égal à -2. Nous notons ici les variations des H_{ii} et H_{ij} en fonction de la charge et de la configuration électronique.

Pour la résolution du déterminant séculaire nous devons procéder par cycles successifs jusqu'à l'obtention d'une autocohérence entre valeurs introduites et résultats. Nous envisageons plusieurs cas de résolution. Supposant qu'il n'y a pas hybridation des orbitales du coordinat le déterminant sera étudié successivement en utilisant la méthode de « l'ion libre » puis celle de « l'ion hybride » avec dans chaque cas intervention ou non du recouvrement coordinat-coordinat. Puis les mêmes opérations seront effectuées avec initialement intervention de l'hybridation. Dans ce dernier cas, l'orbitale considérée serait $\Phi_L = (3s)\cos\theta + (3p)\sin\theta$ où l'angle θ est tel que l'expression E. I. E. V. $(\theta)/S(\theta)$ soit minimale.

D'après la théorie du champ cristallin les énergies des orbitales moléculaires pour un ion à symétrie octaédrique seraient telles que

$$1E_g < 1T_{1u} < 1A_{1g} < 1T_{2g} < 2T_{1u} < T_{2u} < T_{1g} < 2T_{2g} < 2E_g < 2A_{1g} < 3T_{1u}.$$

La valeur de la transition $10\,Dq$ sera égale à la différence d'énergie entre $2T_{2g}$ et $2E_g$. Mais avec un ion d^3 les répulsions électroniques interviennent :

l'énergie $E = J(a, b) - K(a, b)$ entre les électrons a et b, où

$$J(a, b) = (ab\,|\,e^2/r_{12}\,|\,ab) \quad \text{est l'intégrale de Coulomb.}$$

et

$$K(a, b) = (ab \mid e^2/r_{12} \mid ba) \quad \text{est l'intégrale d'échange.}$$

Nous obtenons ainsi le spectre électronique théorique de l'ion étudié, que l'on compare au spectre obtenu par réflectance.

La direction des Constructions et Armes navales de Brest nous a permis l'utilisation de l'ordinateur « C. A. B. 500 ».

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) M. Wolfsberg et L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 837.
(2) C. J. Ballhausen et H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 111.
(3) P. C. Moews, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 5.
(4) H. D. Bedon, S. M. Horner et S. Y. Tyree Jr, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 647.
(5) J. W. Richardson, C. Niewport, R. R. Powell et W. F. Edgell, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1057; 37, 1963, p. 796.
(6) R. E. Watson et A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 521.
(7) R. S. Mulliken, C. A. Riecke, D. Orloff et H. Orloff, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 1248.
(8) A. Viste et H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1113.
(9) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Circular 467 (U. S. Government Printing Office Washington D. C.), 1949 et 1952.
(10) R. E. Fox, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 385.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Brest, avenue Le Gorgeu,* 29 N-*Brest, Finistère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique et magnétique d'un fluorure inédit de type trirutile.* Note (*) de MM. **Josik Portier, Alain Tressaud, Robert de Pape** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu,

Les auteurs étudient les propriétés cristallographiques et magnétiques du fluoferrite $LiFe_2F_6$. Ce composé de structure trirutile ($a = 4,673$ Å; $c = 9,290$ Å) possède des propriétés antiferromagnétiques (θN = 105°K).

Les oxydes de structure trirutile ont fait l'objet de nombreuses publications; nous citerons en particulier les récents mémoires de J. C. Bernier et C. Poix [(1), (2)]. En revanche, nous n'avons connaissance dans le domaine des composés fluorés que d'un article récent de W. Viebahn, W. Rüdorff et H. Kornelson, qui révélait l'existence de composés de type trirutile de formule $LiM^{II}M^{III}F_6$ (M^{II} = Mg, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} = Fe, Cr) (3). Nous avons entrepris une étude générale des fluorures et oxyfluorures de ce type. Cette Note est relative au fluoferrite $LiFe_2F_6$.

$LiFe_2F_6$ a été préparé à 1000°C par action de LiF sur FeF_2 et FeF_3 en tube scellé de platine. Les diagrammes de diffraction X ne sont pas influencés par le mode de refroidissement.

TABLEAU.

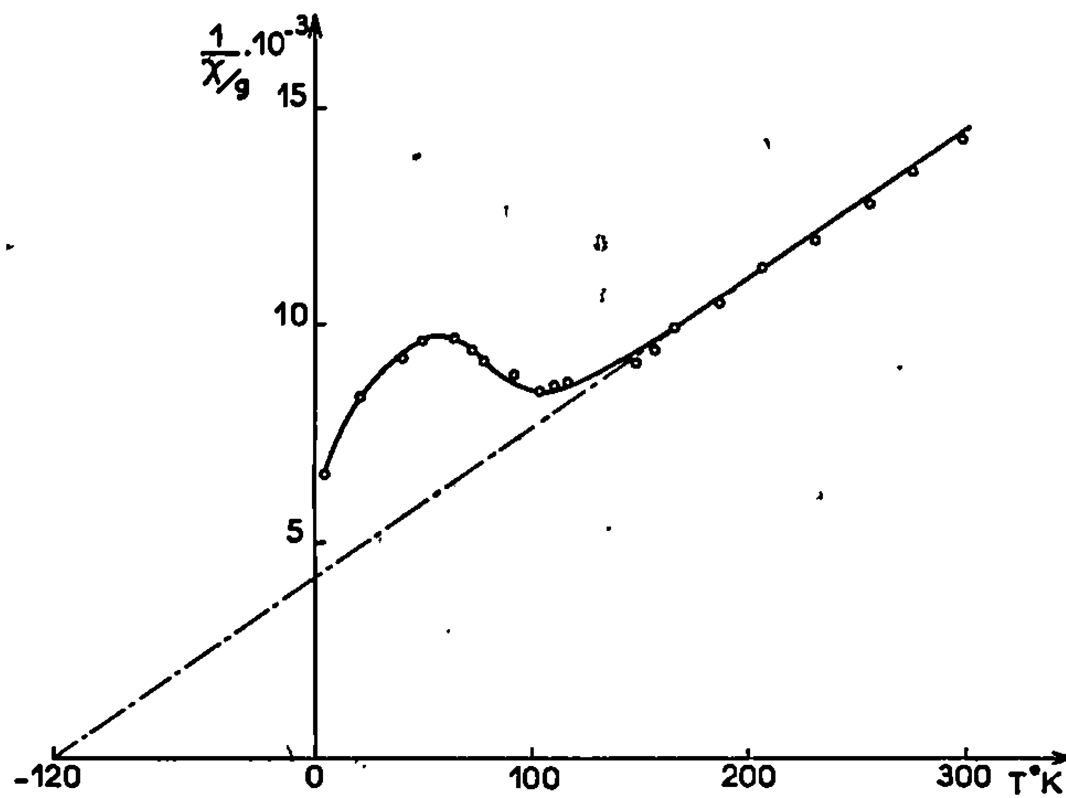
KF_0.	F_c.	d_{exp} (Å).	d_{calc} (Å).	h k l.
84	80	4,645	4,645	0 0 2
81	79	4,180	4,175	1 0 1
198	196	3,303	3,304	1 1 0
74	72	2,691	2,692	1 1 2
104	105	2,581	2,581	1 0 3
49	68	2,327	2,323	0 0 4
134	140	2,259	2,260	1 1 3
78	89	2,087	2,090	2 1 0
68	66		2,087	2 0 2
52	65	2,038	2,039	2 1 1
49	62	1,899	1,900	1 1 4
155	170	1,732	1,732	2 1 3
216	204	1,652	1,652	2 2 0
84	55	1,557	1,557	2 2 2
197	239	1,549	1,548	0 0 6
101	92	1,478	1,478	3 1 0
42	43	1,460	1,458	2 2 3
166	130	1,402	1,402	1 1 6
209	203	1,392	1,392	3 0 3
47	50	1,348	1,346	2 2 4
33	45	1,334	1,334	3 1 3

La phase obtenue a été indexée dans le système quadratique (tableau). Les paramètres cristallins ont été affinés par la méthode des moindres carrés :

$$a = 4,673 \pm 0,005 \text{ Å}, \qquad c = 9,29 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

La densité mesurée ($d_{exp} = 3,75 \pm 0,05$) implique deux motifs $LiFe_2F_6$ par maille ($d_{calc} = 3,80$).

Les règles d'extinction du spectre Debye-Scherrer ($0kl$, $k + l = 2n$) ont permis d'identifier le groupe d'espace D_{4h}^{14}, $P\,4_2/mnm$; nous en déduisons les positions des atomes. Partant de la structure trirutile [4], nous avons attribué la valeur 1/3 à la cote z des ions fer et fluor. Cette hypothèse a été vérifiée par l'étude des intensités des raies du spectre Debye-Scherrer. Les facteurs de structure ont été calculés sur « I. B. M. 1130 »; leurs valeurs observées et calculées sont en bon accord, le facteur de reliabilité étant



Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $LiFe_2F_6$.

égal à 0,11 (tableau). Le paramètre moyen u du fluor qui définit les coordonnées x et y de cet atome dans la maille prend la valeur $u = 0,305$. $LiFe_2F_6$ possède donc effectivement la structure trirutile. La maille simple du réseau rutile est triplée selon l'axe c en raison de la distribution régulière des atomes de lithium et de fer qui se succèdent parallèlement à cette direction dans un ordre 1-2.

Une étude magnétique a été effectuée par la méthode d'extraction entre 4,2 et 300°K [5]. $LiFe_2F_6$ est antiferromagnétique avec un point de Néel à 105 ± 5°K et un point de Curie paramagnétique à $-120° \pm 5$°K (*fig.*). En dessous de θN le moment magnétique est proportionnel au champ magnétique appliqué. La constante de Curie molaire est égale à $C = 6,70$ ($C_{théor} = 7,38$, en envisageant pour les ions Fe^{2+} et bien entendu Fe^{3+} la seule contribution de spin).

Par analogie avec FeF_2 il est probable que dans ce composé les moments magnétiques sont parallèles à l'axe c de la maille quadratique. On peut prévoir, d'autre part, une interaction ferromagnétique entre atomes de fer proches voisins situés dans les octaèdres FeF_6 liés par leurs arêtes.

Une interaction antiferromagnétique existerait alors entre atomes de fer situés dans des octaèdres à sommet commun.

L'absence de ferrimagnétisme semble impliquer une répartition désordonnée du fer II et du fer III au sein des sites correspondants [6].

(*) Séance du 25 novembre 1968.

([1]) J. C. Bernier et P. Poix, *Comptes rendus*, 265, 1967, p. 1164.
([2]) J. C. Bernier et P. Poix, *Comptes rendus*, 265, 1967, p. 1247.
([3]) W. Viebahn, W. Rüdorff et H. Kornelson, *Z. Naturforschg.*, 22 *b*, 1967, p. 1218.
([4]) R. W. Wickoff, *Crystal Structures*, 3, Ed. J. Wiley, 1965, p. 362.
([5]) Les mesures magnétiques ont été réalisées au Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal de Grenoble.
([6]) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformations ultérieures des photooxydes 1-4 issus des anthracènes et naphtalènes dialcoxylés en 1-4.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy, Christian Deletang, Daniel Sparfel** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Maintenus en solution benzénique à l'abri des radiations, les photooxydes 1-4 III *a* et III *n* subissent, à côté de la dissociation, une isomérisation en aldéhydes-esters VII *a* et VII *n*, dont les structures sont établies par dégradation chimique progressive. Lorsqu'on les irradie, ils fournissent de plus de nouveaux produits d'ouverture : les diesters X *a* et X *n*.

Outre la dissociation en oxygène gazeux et en diéther d'origine, les photooxydes 1-4 issus des anthracènes et naphtalènes dialcoxylés en 1-4 sont susceptibles de subir en solution des transformations diverses. Parmi celles-ci, nous avions décrit (1) la photoisomérisation ultérieure en bis-époxydes constatée chez les photooxydes non phénylés IV *a* et IV *n* [(1), (2)] et l'isomérisation non photochimique en aldéhydes-esters tels que VII, facile à déceler chez les photooxydes les plus stables, ceux des séries diphénylées III *a* et III *n*.

Ce second mode d'isomérisation vient d'être confirmé, à leur insu, par J. E. Baldwin et coll. (3) qui, en opérant sur notre photooxyde III *a*, il est vrai dans des conditions fort différentes des nôtres (HCl gaz), obtiennent l'aldéhyde-ester VII *a*, avec, en plus, une *o*-quinone nouvelle VIII *a*. Leur brève communication nous amène à donner dès maintenant des détails complémentaires sur nos expériences.

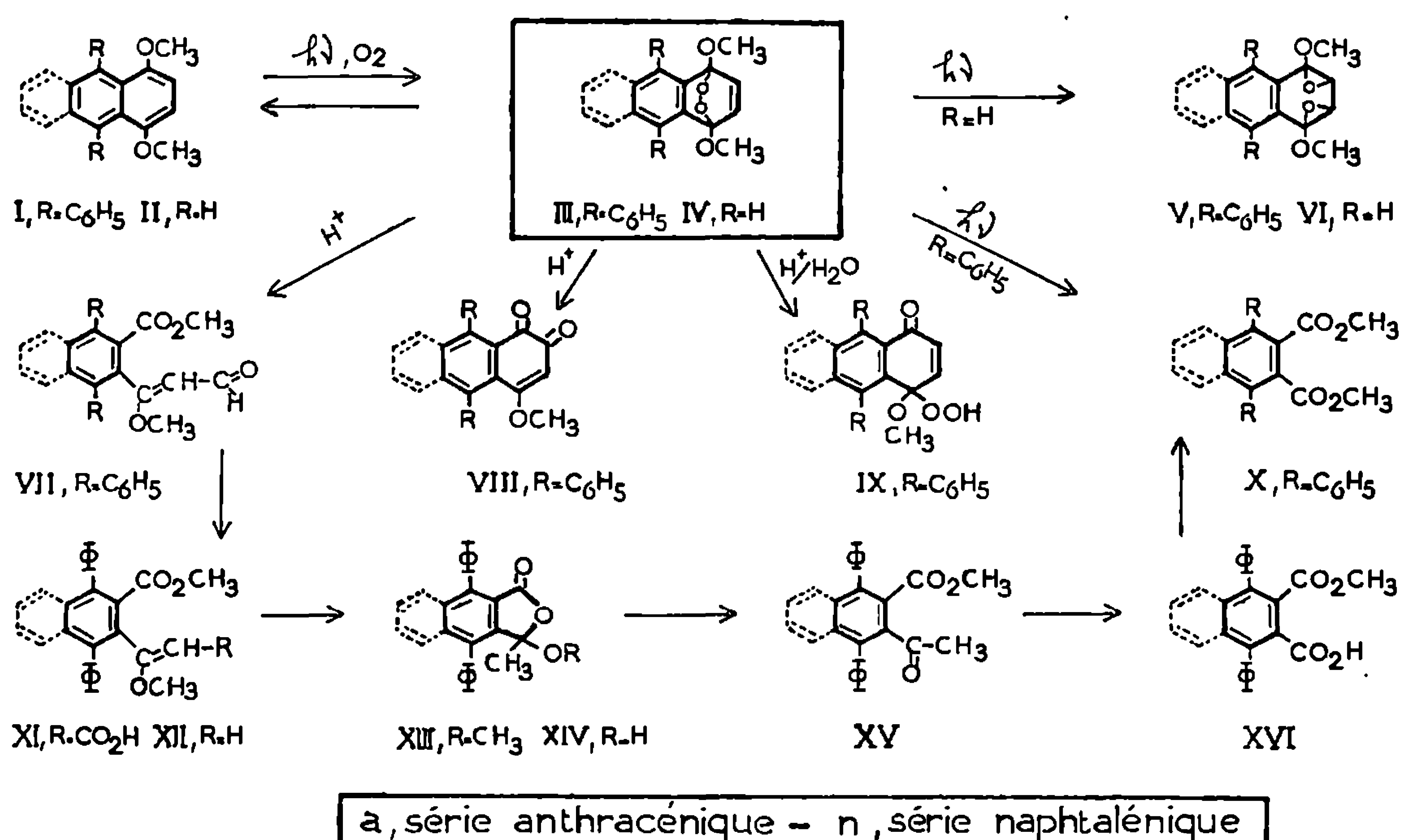
Pour les photooxydes III *a* et III *n*, l'isomérisation en aldéhydes-esters VII *a* et VII *n* se produit déjà par un simple repos de quelques heures de leurs solutions benzéniques, à l'obscurité et à température ambiante; toutefois dans ces conditions, elle est largement concurrencée par la dissociation, et les pourcentages d'isomères obtenus ne dépassent guère 15 %.

Les proportions d'aldéhydes-esters recueillis s'accroissent considérablement si l'on prend soin d'irradier les solutions benzéniques de diéthers dans des conditions qui assurent une photooxydation continue de ceux-ci, mais sans que les photooxydes résultants soient eux-mêmes atteints par les radiations. Ceci est réalisé en filtrant le rayonnement incident par une solution aqueuse concentrée de KNO_2 qui absorbe les radiations de λ inférieures à 400 nm. En série anthracénique, seul le diéther I *a* se trouve ainsi irradié et, après 4 h d'exposition, on peut isoler de la solution 80 % environ d'aldéhyde-ester VII *a*, $C_{28}H_{22}O_4$, F_{inst} 159-160°; [dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{34}H_{26}O_7N_4$, F_{inst} 253-254°]. Dans les mêmes conditions, le diéther naphtalénique I *n* ne peut absorber la lumière et, pour assurer sa photooxydation continue, nous avons dû additionner à la solution un photosensibilisateur externe : la benzanthrone. Une chro-

matographie sur couche mince permet de séparer, après 2 h de réaction, 65 à 70 % d'aldéhyde VII*n*, $C_{24}H_{20}O_4$, F_{inst} 169-170°; [dinitro-2,4 phényl-hydrazone, $C_{30}H_{24}O_7N_4$, F_{inst} 146-147°].

Les données spectrographiques, en particulier R. M. N., suggéraient assurément les constitutions VII*a* et VII*n* pour ces composés. On trouvait ainsi :

Pour VII*a* : infrarouge (KBr), 1735, 1665 et 1605 cm^{-1}; R. M. N. ($CDCl_3$), $\delta = 3{,}42.10^{-6}$ (*s*, 3 H), 3,55 (*s*, 3 H), 5,4 (*d*, 1 H, J = 8 Hz), 9,5 (*d*, 1 H, J = 8 Hz), 7,4 à 7,6 (*m*, 14 H).



Pour VII*n* : infrarouge (KBr), 1720, 1660 et 1610 cm^{-1}; R. M. N. ($CDCl_3$), $\delta = 3{,}45.10^{-6}$ (*s*, 3 H), 3,6 (*s*, 3 H), 5,37 (*d*, 1 H, J = 8 Hz), 9,2 (*d*, 1 H, J = 8 Hz), 7,3 à 7,4 (*m*, 10 H), 7,55 (*s*, 2 H).

Toutefois, l'apparente nouveauté de leur mode de formation appelait une confirmation chimique de leurs structures. Nous l'avons obtenue en réalisant, dans les deux séries, une dégradation qui aboutit aux diesters X déjà connus, et qui établit la présence des divers motifs structuraux envisagés. Les aldéhydes-esters VII sont oxydés en acides correspondants XI par $KMnO_4$ en pyridine et ceux-ci, comportant une insaturation en α-β, peuvent être décarboxylés par pyrolyse vers 200° en éthers énoliques XII. Un chauffage de ces derniers dans le méthanol chlorhydrique les convertit en pseudo-esters XIII qu'on hydrolyse par KOH méthylique en céto-acides, se présentant essentiellement sous les formes tautomères lactols XIV. A l'aide du diazométhane, on passe ensuite aux céto-esters ouverts XV qu'on dégrade alors, par action du brome en milieu sodique, en acides-

esters XVI; ceux-ci ont été préparés indépendamment en traitant les anhydrides correspondants par le méthanol en pyridine et sont aisément estérifiés en X.

Les données analytiques et spectrales sont en accord avec les constitutions attribuées à tous ces composés :

XI *a*, $C_{28}H_{22}O_5$, $F_{déc}$ 198-199°; XI *n*, $C_{24}H_{20}O_5$, $F_{déc}$ 190-192°;

XII *a*, $C_{27}H_{22}O_3$, F_{inst} 192°; XII *n*, $C_{23}H_{20}O_3$, F_{inst} 110-111° [R. M. N. ($CDCl_3$), 2H vinyliques (*q*, J = 2,5 Hz); XII *a*, $4{,}2.10^{-6}$; XII *n*, $4{,}15.10^{-6}$];

XIII *a*, $C_{26}H_{20}O_3$, F_{inst} 236-237°; XIII *n*, $C_{22}H_{18}O_3$, F_{inst} 200-201° [infrarouge : $\nu_{C=O}(\gamma_{lactone})$; XIII *a* (nujol), 1780 cm^{-1}; XIII *n* (KBr), 1765 cm^{-1}];

XIV *a*, $C_{25}H_{18}O_3$, F_{inst} 257°; XIV *n*, $C_{21}H_{16}O_3$, F_{inst} 207-208°;

XV *a*, $C_{26}H_{20}O_3$, F_{inst} 220-221°; XV *n*, $C_{22}H_{18}O_3$, F_{inst} 150-151° [infrarouge (KBr), $\nu_{C=O}$(ester); XV *a* et *n*, 1740 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$(cétonique); XV *a* et *n*, 1690 cm^{-1}];

XVI *a*, $C_{25}H_{18}O_4$, F_{inst} 244-245°; XVI *n*, $C_{21}H_{16}O_4$, F_{inst} 243-245°.

La structure VII, ainsi démontrée pour les aldéhydes-esters, comporte en chaîne latérale une double liaison et il peut lui correspondre dans chaque cas deux isomères. Étant donnée la difficulté nous n'avons pas cherché à préciser la stéréochimie des composés décrits ci-dessus; mais, dans le cas de III *a*, on a extrait de la solution d'irradiation un faible pourcentage d'un second composé, auquel les données analytiques et spectrales permettent d'assigner également la constitution VII *a*, $C_{28}H_{22}O_4$, F_{inst} 169-170° [infrarouge (nujol), 1730, 1660 et 1610 cm^{-1}; R. M. N. ($CDCl_3$), $\delta = 3{,}48.10^{-6}$ (*s*, 3 H), 3,70 (*s*, 3 H), 5,35 (*d*, 1 H, J = 8 Hz), 10,08 (*d*, 1 H, J = 8 Hz), 7,55 (*m*, 14 H)]. Il s'agit certainement de l'isomère stéréochimique de celui qui a été mentionné précédemment car on peut l'obtenir en quantités plus importantes en irradiant directement ce dernier.

Pour en venir au processus d'isomérisation des photooxydes III en aldéhydes-esters VII, l'effet inhibiteur de la pyridine que nous avons constaté de même que Baldwin et coll. (³), suggère qu'il se trouve catalysé par la présence dans le milieu d'impuretés à caractère acide. Toutefois, leur concentration ne peut être que très réduite dans nos conditions et c'est sans doute la raison pour laquelle nous n'avons jamais décelé ici les *o*-quinones VIII dont la formation doit exiger une action plus vigoureuse des acides. Sous l'effet de ces derniers les photooxydes peuvent en outre conduire, en présence d'eau cette fois, aux α-méthoxy-hydroperoxydes : IX *a*, $C_{27}H_{20}O_4$, F_{inst} 194° [en nujol, ν_{OH} à 3 360 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ à 1675 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ à 1645 cm^{-1}], et IX *n*, déjà décrit (⁴), étapes intermédiaires de leur hydrolyse en quinones 1-4.

Ces résultats démontrent l'extrême diversité du comportement des photooxydes de ce type. Une illustration supplémentaire nous en a d'ailleurs

été fournie par l'irradiation prolongée des solutions benzéniques des diéthers I dans des conditions telles que les photooxydes III absorbent de l'énergie lumineuse, c'est-à-dire dans le « pyrex » pour III *a* et dans le « vycor » pour III *n*. On constate alors que les aldéhydes-esters VII continuent à être formés en proportions voisines de 50 %, mais qu'il apparaît des produits résultant d'un nouveau mode de coupure : les diesters X *a* ([5]) et X *n* ([6]). Ces composés ont été isolés en proportions non négligeables, 23 % pour X *a* et 10 % pour X *n*, et nous cherchons à établir la nature de la réaction qui leur donne naissance.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

([1]) J. Rigaudy, *Conférence plénière au 2e Symposium international sur la Photochimie*, Enschede, Pays-Bas, 16-22 juillet 1967; *Pure and Applied Chemistry*, Butterworths, Londres, 16, nº 1, 1968, p. 169-186.

([2]) J. Rigaudy, N. C. Cohen et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1851.

([3]) J. E. Baldwin, H. H. Basson et H. Krauss Jr, *Chem. Communications*, 1968, p. 984.

([4]) J. Rigaudy, C. Deletang et J.-J. Basselier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1435.

([5]) C. Dufraisse et R. Priou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 5, 1938, p. 611.

([6]) C. Weizmann, E. Bergmann et L. Haskelberg, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 391.

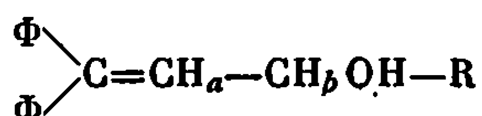
(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie* et *de la Faculté des Sciences de Paris,* 10, *rue Vauquelin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés de la diphényl acroléine : triphényl-1.3.3 propène-2 ol-1 et diphényl-1.1 pentadiène-1.4 ol-3.* Note (*), de

MM. Bernard Cheminat et René Rambaud, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des magnésiens du bromobenzène et du chlorure de vinyle conduit aux alcools éthyléniques attendus. L'alcool triphényl-1.3.3 allylique sous l'action d'un acide subit une déshydratation génératrice d'un carbure indénique; sous l'action d'un milieu fortement basique, donne lieu à une isomérisation. Le diphényl-1.1 pentadiène-1.4 ol-3 soumis dans des conditions modérées à une solution acide, conduit essentiellement à l'alcool primaire isomère.

Poursuivant l'étude des dérivés de la forme



nous avons condensé à la diphényl acroléine :

1° Le magnésien du bromobenzène. Il conduit au triphényl-1.3.3 propène-2 ol-1, déjà décrit [(1), (2)] mais autrement obtenu; le produit que nous avons isolé a le même point de fusion (77-78°, hexane) que celui indiqué par Ziegler (1). Divers spectres en confirment la structure :

Spectre ultraviolet (éthanol) : $\lambda_{max} = 254$ mμ; $\varepsilon = 15\,500$.

Spectre infrarouge (solution dans CCl_4 entre 2,5 et 7,5 μ, dans CS_2 entre 7,5 et 15 μ) :

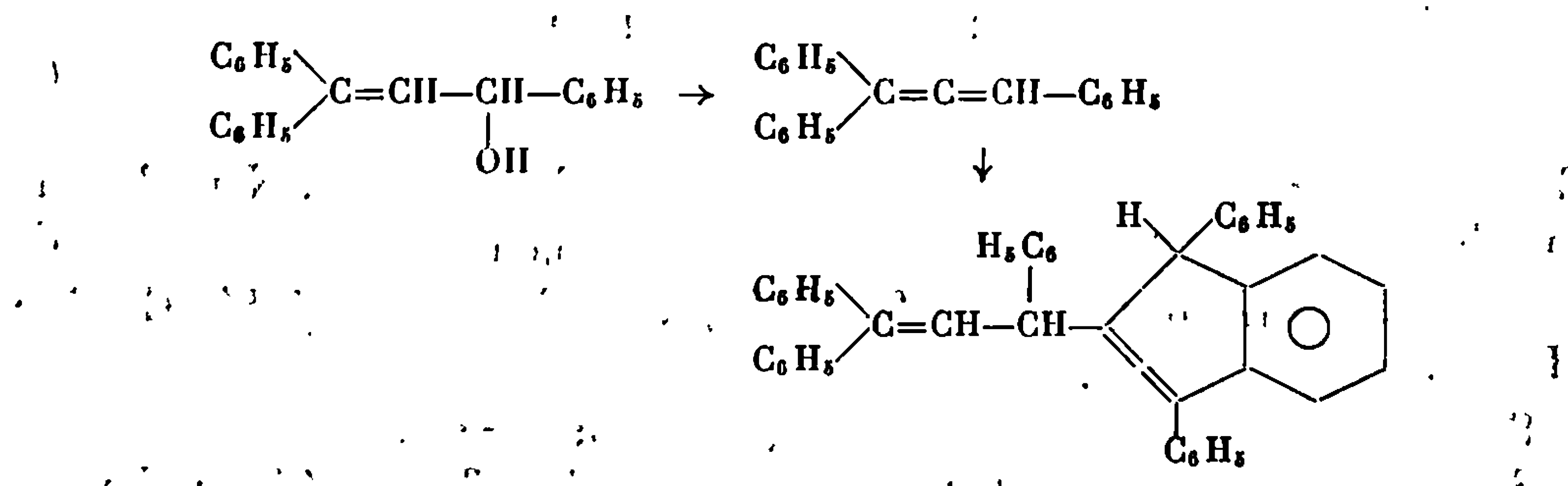
2,77 μ : OH non associé;
6,17 μ : C=C conjuguée;
13,1 et 14,3 μ : noyaux arom. monosubst.

Spectre de R. M. N. (CCl_4) :

H_a : doublet à $6{,}08.10^{-6}$ (1 H)
H_b : doublet à $5{,}05.10^{-6}$ (1 H) } $J_{ab} = 9{,}5$ c/s;
OH : singulet à $3{,}13.10^{-6}$ (1 H);
Noyaux arom. : massif vers $7{,}15.10^{-6}$.

Contrairement à ce que donne le diphényl-4.4 hydroxy-2 butène-3 oïque [(3), (4)], aucune réaction de prototropie ne se manifeste, en liqueur aqueuse sodique diluée à 10 %, avec cet alcool triphénylallylique. Dans un milieu plus fortement basique, par contre (terbutylate de potassium dans le D.M.S.O., amidure de sodium dans un mélange T.H.F. + H.M.P.T.), une telle réaction s'observe; elle mène à la β, β-diphényl-propiophénone : $(\Phi)_2—CH—CH_2—CO—\Phi$, F 96°, (éthanol) [(5), (6)].

En présence d'un acide fort (H_2SO_4 ou CF_3CO_2H), l'alcool triphényl-1.3.3 allylique prend une vive coloration; l'halochromie s'explique par une résonance entre les formes mésomères possibles de l'ion carbonium né de l'action mutuelle des deux réactifs. En présence d'acide paratoluène sulfonique, on obtient le triphénylallène [7]; ce dernier se dimérise très rapidement en cristaux, F 217° (C_6H_0), lesquels correspondent non à un dérivé cyclobutanique [2], mais bien à un composé indénique [[8], [9]] :



L'alcool triphényl-1.3.3 allylique, soumis à l'action de l'anhydride acétique, en présence de pyridine, donne un acétate cristallisé, F 74-75° (hexane). (Analyse : $C_{23}H_{20}O_2$, calculé %, C 84,1; H 6,10; O 9,75; trouvé %, C 83,3; H 6,26; O 9,12) dont la structure est celle même de l'alcool dont il dérive, ainsi que le montre son spectre de R. M. N.

Spectre de R. M. N. (D. M. S. O. deutérié).

CH_3 : singulet à 2,03.10^{-6} (3 H).

H_a et H_b : doublets à 6,14 (1 H) et 6,45.10^{-6} (1 H) (J = 9,5 c/s).

Noyaux arom. près de 7,3.10^{-6}.

Le chlorure [[10], [11]] obtenu par action, en présence de pyridine, de $SOCl_2$ sur l'alcool est instable. Il se transforme, par chauffage ou même à froid à la lumière, en le carbure indénique (F 217°) ci-dessus décrit.

2° Le magnésium du chlorure de vinyle : On obtient essentiellement l'alcool $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CHOH{-}CH{=}CH_2$, purifiable par distillation sous vide moléculaire ($É_{0,001}$ 80°).

Analyse : $C_{17}H_{16}O$, calculé %, C 86,5; H 6,78; O 6,78; trouvé %, C 86,1; H 6,78; O 7,12.

Spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 252 mμ; ε = 13 700.

Spectre infrarouge (solution dans CCl_4 entre 2,5 et 7,5 μ, dans CS_2 entre 7,5 et 15 μ).

2,76 μ : OH (non associé); 7,10 μ : $=CH_2$.

6,01 et 6,10 μ : C=C, 13,1 et 14,3 μ : Noyaux arom. monosubst.

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) :

CH : entre 4,5.10^{-6} et 6,5.10^{-6} (5 H).

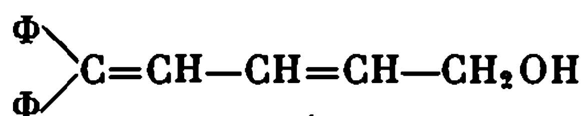
OH singulet à 3,07.10^{-6} (1 H).

Noyaux arom. près de 7,2.10^{-6} (10 H).

L'action d'un acide sur le diphényl-1.1 pentadiène-1.4 ol-3 donne des résultats divers selon les conditions opératoires.

Le dérivé hydroxylé :

a. Soumis dans des conditions modérées (40-50°) à une solution d'acide sulfurique, dans un mélange eau-dioxanne, conduit essentiellement à l'alcool primaire :



Cet isomère se présente sous forme d'une huile très visqueuse. Nous l'avons purifié par distillation sous vide moléculaire ($É_{0,001}$ 80°).

Analyse : $C_{17}H_{16}O$, calculé %, C 86,5; H 6,78; trouvé %, C 86,2; H 6,20.

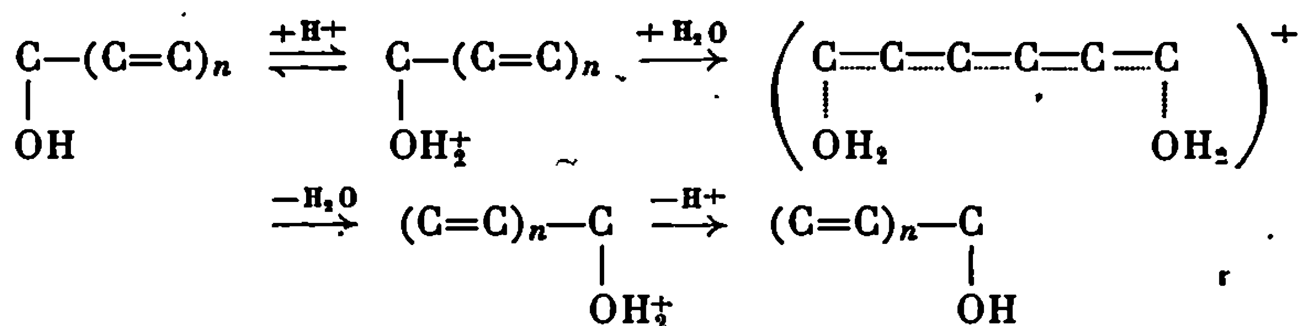
Spectre ultraviolet (C_2H_5OH) : λ_{max} 290 mμ; ε = 23 500.

Spectre infrarouge, 2,75 μ : OH (non associé); 13,1 et 14,3 μ : Noyaux arom. monosubst.; 5,99 et 6,10 μ : C=C conj.

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$).

Le groupement $-CH_2-$ se manifeste par un doublet isolé à $3,99.10^{-6}$ (J = 5 c/s) (2H); autres signaux : OH près de $2,7.10^{-6}$ (1H); =CH— au-delà de $5,5.10^{-6}$ (3H). Noyaux arom. subst. près de $7,2\text{-}7,3.10^{-6}$.

H. C. Barany, E. A. Braude et J. A. Coles ([12]) ayant montré qu'il n'y avait aucune différence de mécanisme entre les réarrangements allyliques à trois centres et ceux à cinq centres, il y aurait, dans un premier temps, addition rapide et réversible d'un proton au groupement hydroxyle pour donner un ion oxonium, ensuite formation d'un ion carbonium mésomère :



b. Porté à reflux, en solution benzénique, avec quelques gouttes d'acide sulfurique conc., donne naissance à un solide : F ∼ 80° (alcool éthylique), produit de déshydratation du composé initial, polymère probable d'un dérivé indénique.

c. Porté à reflux avec quelques cristaux d'acide paratoluène sulfonique, ne fournit qu'un produit de décomposition de l'alcool; de la diphényl acroléine est régénérée.

L'action d'une base (NaOH à 10 %) sur $(\Phi)_2-C=CH-CHOH-CH=CH_2$ eût pu donner lieu à d'éventuelles réactions de prototropie concurrentielles. Le spectre infrarouge du résultat brut de l'opération offre bien une

bande C=O, mais nos tentatives d'isolement d'une cétone définie n'ont pas abouti : la majeure partie du produit se polymérise à la distillation.

Les spectres de R. M. N. ont été réalisés avec un appareil « Varian A 60 » (référence interne T. M. S.).

(*) Séance du 25 novembre 1968.

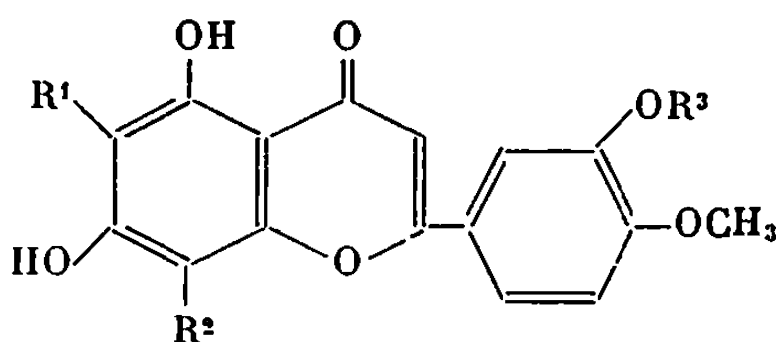
(1) K. Ziegler, H. Grabbe et F. Ulrich, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 1983.
(2) B. Goffinet, *Thèse Docteur-ingénieur*, Paris, 1953.
(3) R. Rambaud et B. Cheminat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6182.
(4) *Ibid.*, 259, 1964, p. 1649.
(5) E. P. Kohler, *Amer. Chem. J.*, 29, 1903, p. 352.
(6) *Ibid.*, 31, 1904, p. 642.
(7) T. L. Jacobs, D. Dankner et S. Singer, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2177-2180.
(8) D. W. Jones, *J. Chem. Soc.* (London), 1966, p. 1026.
(9) D. Rewicki, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 392.
(10) F. Strauss et M. Ehrenstein, *Liebigs Ann.*, 442, 1925, p. 109.
(11) K. Ziegler, K. Richter et B. Schnell, *Liebigs Ann.*, 443, 1925, p. 179.
(12) H. C. Barany, E. A. Braude et J. A. Coles, *J. Chem. Soc.* (London), 1951, p. 2093.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand,*
Laboratoire de Chimie organique 1,
Groupe de Recherche sur la réactivité des systèmes insaturés,
71, *boulevard Côte-Blatin,* 63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-glucosylation de la diosmétine : synthèse de la C-glucosyl-6 diosmétine du citron.* Note (*) de M. **Jean Chopin**, Mlles **Andrée Durix**, **Marie-Louise Bouillant** et M. **Jean Wallach**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'acétobromoglucose sur la benzyl-3′ diosmétine dans le méthanol en présence de méthylate de lithium et d'iodure de sodium permet d'obtenir, après chromatographie et hydrogénolyse, une substance de propriétés chromatographiques et spectrales identiques à la C-glucosyl-6 diosmétine naturelle extraite de l'écorce de citrons. La même substance a pu également être obtenue par C-glucosylation de la diosmétine.

Chopin, Roux et Durix ([1]) ayant précédemment mis en évidence la présence dans un extrait d'écorce de citrons d'une C-glycosyldiosmétine non isomérisable par les acides et pour laquelle une structure de di-C-glycoside-6.8 a été ensuite proposée ([2]), nous avons entrepris d'appliquer à la diosmétine (trihydroxy-5.7.3′ méthoxy-4′ flavone) (I) la méthode de C-glucosylation en 6 des dihydroxy-5.7 flavones qui nous avait déjà permis de vérifier par synthèse la structure proposée pour toute une série de C-glucosylflavones naturelles [([3]), ([4]), ([5])].



(I) $R^1 = R^2 = R^3 = H$.
(II) $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_2—C_6H_5$.
(III) R^1 = β-D-glucopyranosyl, $R^2 = R^3 = H$.
(IV) $R^1 = R^3 = H$, R^2 = β-D-glucopyranosyl.

Nous avons tout d'abord utilisé la benzyl-3′ diosmétine (II) précédemment synthétisée dans notre laboratoire ([6]). A une solution méthanolique (50 cm³) de méthylate de lithium (18 mmol), on ajoute 1 g (3 mmol) de benzyl-3′ diosmétine, 0,1 g d'iodure de sodium, puis en 45 mn, 7 g (17 mmol) d'acétobromoglucose. Après 18 h d'agitation à température ordinaire, la solution est amenée à pH 4 par addition d'acide acétique. Après séparation d'un précipité gélatineux (111 mg) de glucoside-7 de benzyl-3′ diosmétine accompagné d'un peu d'aglycone, on concentre sous vide au tiers du volume initial. On recueille un nouveau précipité (400 mg) essentiellement

constitué de benzyl-3′ diosmétine. La chromatographie du filtrat sur couche mince de gel de silice dans le mélange acétate d'éthyle-pyridine-eau-méthanol (80/12/10/6) montre, après révélation par la benzidine diazotée, la présence de benzyl-3′ diosmétine (R_f 0,97), de son glucoside-7 (R_f 0,76) et d'un composé (R_f 0,53) donnant une coloration rouge violacé caractéristique des C-glucosides-6 de dihydroxy-5.7 flavones, à côté d'autres taches non identifiées. La nette différence de R_f entre O- et C-glucosides nous a incités à entreprendre la séparation directe, sans destruction préalable des O-glucosides par une hydrolyse acide qui présente l'inconvénient d'isomériser le C-glucoside.

Le filtrat précédent est donc évaporé à sec sous vide, repris dans le minimum de méthanol 30 % et chromatographié sur une colonne de polyamide (2 × 13 cm). L'élution par l'eau, puis par le méthanol 50 % ne permet pas de séparation des glucosides, mais seulement l'élimination de la benzyl-3′ diosmétine retenue sur la colonne. Les éluats aqueux et hydrométhanolique réunis sont alors concentrés et soumis à une chromatographie préparative en bande sur plaque de gel H dans le solvant acétate éthyle-pyridine-eau-méthanol (80/12/10/6). La bande de R_f 0,53 est prélevée, éluée par du méthanol additionné de quelques gouttes d'ammoniaque, et le produit obtenu est hydrogéné en présence de charbon palladié (10 mg) dans 5 cm^3 d'éthanol 60 %; après filtration, évaporation à sec et reprise dans 0,5 cm^3 de méthanol 50 %, le produit est chromatographié sur une colonne (0,8 × 7 cm) de polyamide. On élue par l'eau (10 cm^3), le méthanol 50 % (20 cm^3) et le méthanol pur (8 cm^3). La fraction méthanol 50 % laisse progressivement déposer des cristaux jaune pâle (3 mg), F 236-237°, qui présentent toutes les caractéristiques de la C-glucosyl-6 diosmétine (III) attendue. Le spectre ultraviolet, λ_{max}^{EtOH} 255, 273 et 346 nm est déplacé par l'acétate de sodium : 281, 322 et 376 nm, donc l'hydroxyle phénolique en 7 est libre [7], et par le chlorure d'aluminium : 281, 297 (inflexion) et 360 nm, donc l'hydroxyle phénolique en 5 est également libre [7].

Le comportement chromatographique sur papier « Whatman » n° 1 est celui d'un glucoside : R_f 0,10 (H_2O), 0,36 (AcOH 15 %), 0,58 (AcOH 30 %), 0,71 (AcOH 60 %), 0,60 (*n*-BuOH-AcOH-H_2O 4/1/5).

Le spectre de masse [8] est caractéristique d'une C-glucosyl flavone : pic moléculaire très faible à *m/e* 462, pics principaux à M-149 et M-148 (l'importance de ce dernier montre qu'il s'agit bien d'un C-glucoside-6), pics importants à M-18, M-36, M-54, M-65, M-90, M-95, M-96, M-103, M-108, M-109, M-120, M-121, M-122, M-136, M-137, M-138, M-147, M-150, M-161, M-162, M-164, M-178, *m/e* 165, 149, 148, 135, 133, 123, 69, 61, 55, 43 et 28. Ce spectre est en effet conforme au schéma de fragmentation récemment proposé par Prox [9] pour la saponarétine (C-glucosyl-6 trihydroxy-5.7.4′ flavone).

Chauffé à reflux pendant 4 h dans le mélange HCl 4 N-EtOH (1/1), le produit ne subit pas d'hydrolyse, mais une isomérisation partielle, la

chromatographie sur papier faisant apparaître une seconde tache de R_f plus faible (0,40 dans AcOH 30 %) correspondant à la C-glucosyl-8 diosmétine (IV) résultant d'une transposition de Wessely-Moser. Les R_f dans AcOH 15 % de la C-glucosyl-6 (0,36) et de la C-glucosyl-8 diosmétine (0,18) apparaissaient donc nettement inférieurs à celui de la C-glycosyldiosmétine (0,48) que nous avions isolée du Citron, ce qui confirmait notre hypothèse d'une structure de di-C-glycoside pour cette dernière.

Quelques mois après la réalisation de ce travail, Gentili et Horowitz [10] publièrent l'isolement à partir du Citron de plusieurs C-glycosylflavones dont deux furent considérées comme les C-β-D-glucopyranosyl-6 et 8 diosmétines sur la base de leurs spectres ultraviolet, de leur interconversion par chauffage en milieu acide, et surtout des spectres de R. M. N. de leurs acétates.

Il n'a pas été possible à ces auteurs de nous fournir un échantillon de ces produits, mais seulement leurs spectres infrarouge (KBr). Or le spectre infrarouge de la C-glucosyl-6 diosmétine naturelle, cristallisée dans le méthanol, n'était pas absolument identique à celui de notre produit de synthèse, cristallisé dans le méthanol 50 %.

Comme nous ne disposions plus d'une quantité suffisante de ce dernier pour en effectuer la recristallisation dans le méthanol pur, nous avons appliqué la méthode de C-glucosylation à la diosmétine (I) elle-même, en éliminant cette fois les O-glucosides par hydrolyse acide. A une solution méthanolique (100 cm³) de méthylate de lithium (105 mmol), on ajoute 1 g (3,5 mmol) de diosmétine, puis 27 g (65 mmol) d'acétobromoglucose par doses de 1 g toutes les 15 mn en agitant à la température ordinaire. On amène à pH 6 par addition de HCl 4 N, évapore à sec sous vide et reprend par 100 cm³ d'eau. Le précipité formé est séparé et la phase aqueuse extraite par le *n*-butanol (60 cm³). L'extrait butanolique est hydrolysé par 2 h de reflux dans 100 cm³ du mélange HCl 4 N-EtOH (1/1). Après évaporation de l'alcool, on extrait par le *n*-butanol (50 cm³), lave au bicarbonate et à l'eau, évapore à sec, reprend par 5 cm³ de méthanol 50 % et chromatographie sur une colonne de polyamide (1 × 20 cm) qu'on élue successivement par H_2O, MeOH 30, 50 et 100 %. La fraction MeOH 30 % contient la C-glucosyl-6 diosmétine accompagnée d'une faible proportion d'isomère 8. Cette fraction est alors soumise à une chromatographie préparative sur papier « Whatman » n° 3 dans AcOH 15 %. La bande correspondant au C-glucoside-6 témoin est éluée par MeOH 50 %. Par concentration de l'éluat, on obtient un précipité qui ne cristallise dans le méthanol qu'après addition de quelques gouttes d'eau.

Le spectre infrarouge des cristaux obtenus est identique à celui de la C-glucosyl-6 diosmétine naturelle, ce qui nous permet de conclure en toute certitude que le sucre présent dans cette dernière est bien le D-glucose.

D'autre part la présence des C-glucosides-6 et 8 de la diosmétine dans le Citron permet de penser que la C-glycosyldiosmétine que nous y avions

découverte et qui a été retrouvée par Gentili et Horowitz ([10]) est le di-C-glucoside-6.8 correspondant.

En résumé, la C-glucosylation de la benzyl-3′ diosmétine et de la diosmétine nous a permis d'obtenir la C-β-D-glucopyranosyl-6 diosmétine et de confirmer ainsi la structure du produit naturel isolé du Citron par Gentili et Horowitz.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3111.

(2) J. Chopin, dans C. Mentzer, *Actualités de Phytochimie fondamentale*, 2e série, Masson et Cie, Paris, 1966, p. 52.

(3) J. Chopin, M.-L. Bouillant et A. Durix, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4850.

(4) J. Chopin, A. Durix et M.-L. Bouillant, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.

(5) J. Chopin, A. Durix et M.-L. Bouillant, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1334.

(6) R. Teoule, J. Chopin et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 2116.

(7) L. Jurd, dans T. A. Geissman, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 148.

(8) Dû au Docteur D. H. Williams.

(9) *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3697.

(10) *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1571.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre-1918, 69-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de dérivés de la méthyl-4 thiosemicarbazide avec l'oxalate d'éthyle en présence d'alcoolates alcalins.* Note (*) de MM. **Marcel Pesson** et **Michel Antoine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La condensation de la méthyl-4 thiosemicarbazide (1 mole) et de l'oxalate d'éthyle (1 mole) dans l'éthanol, en présence d'éthylate de sodium (1 mole) fournit deux produits : le mercapto-3 méthyl-4 carbéthoxy-5 triazole-1.2.4 et la thioxo-3 méthyl-4 dioxo-5.6 hexahydrotriazine-1.2.4 (II). En présence de 2 moles d'éthylate, la réaction aboutit à un mélange de (II) et de bis-(mercapto-3 méthyl-4 triazole-1.2.4 yl-5).

La condensation de l'oxalate d'éthyle avec la méthyl-4 S-méthyl-isothiosemicarbazide et la diméthyl-2.4 thiosemicarbazide conduit principalement à des dérivés de la triazine-1.2.4 dont les propriétés sont étudiées.

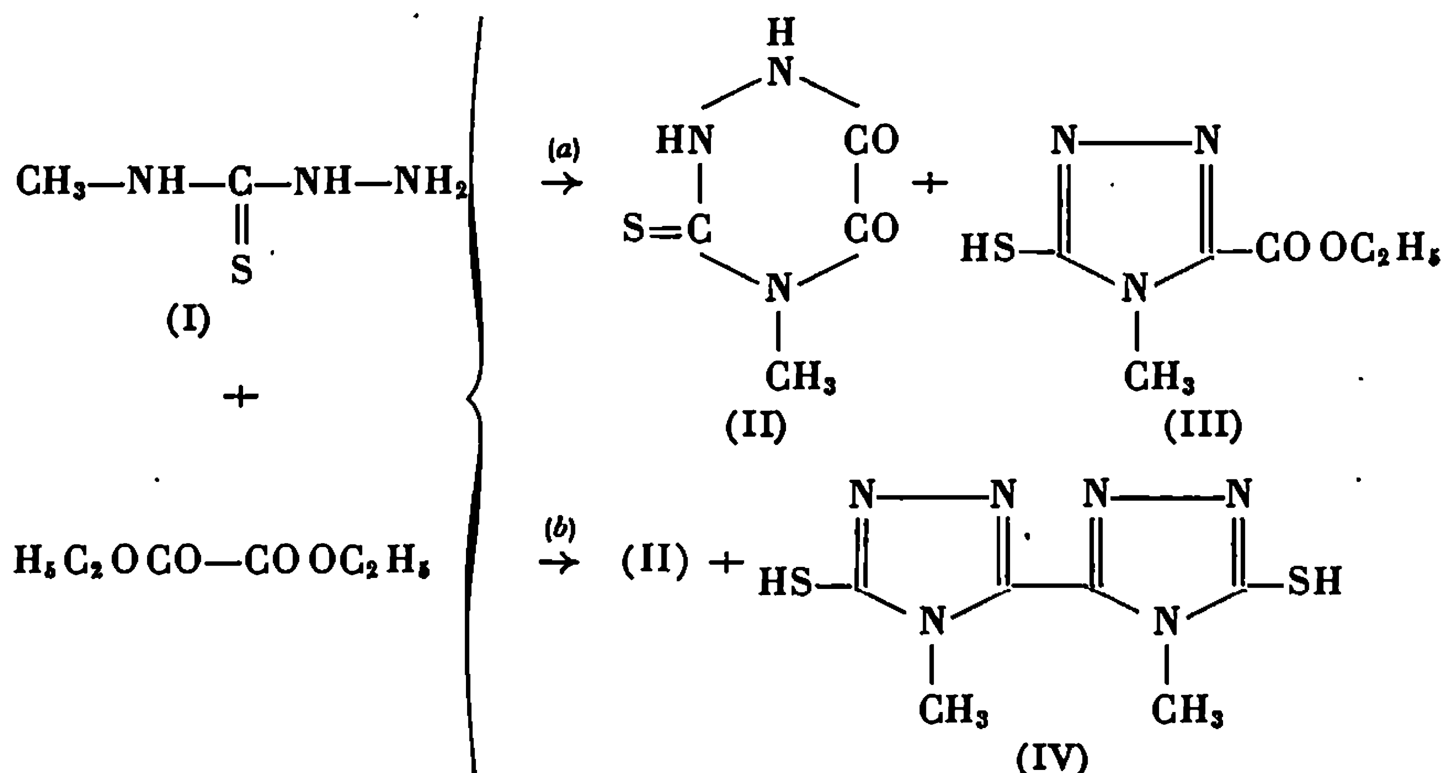
Nous avons précédemment décrit une méthode de préparation des mercapto-3 aryl-4 triazoles-1.2.4 substitués en 5 utilisant la condensation des aryl-4 thiosemicarbazides avec les esters d'acides organiques sous l'action d'alcoolates ([1]). Ce procédé a été généralisé ([2]) et étendu à la thiosemicarbazide elle-même ([3]). Dans ce cas, J. F. Willems et A. Vandenberghe ont montré que les esters de diacides gras peuvent conduire à des alcoylènes bis-(mercapto-3 triazole-1.2.4 yl-5) : en particulier, la thiosemicarbazide (2 moles), réagissant sur l'oxalate d'éthyle (1 mole) en présence de 2 moles d'un alcoolate alcalin, donne le bis-(mercapto-3 triazole-1.2.4 yl-5).

Au cours de travaux sur la cyclisation des N-dialcoyl oxamoyl-1 méthyl-4 thiosemicarbazides ([4]), nous avons mis en évidence la formation, dans certaines conditions, de la thioxo-3 méthyl-4 dioxo-5.6 hexahydrotriazine-1.2.4 (II). Pour préciser la structure de cette substance, nous en avons étudié la synthèse éventuelle par condensation de quantités équimoléculaires de méthyl-4 thiosemicarbazide et d'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium dans l'éthanol. La proportion d'alcoolate a une influence importante sur la nature des produits de cette réaction.

a. A 0,1 mole d'éthylate de sodium en solution dans 100 cm^3 d'éthanol absolu, on ajoute 0,1 mole d'oxalate d'éthyle et 0,1 mole de méthyl-4 thiosemicarbazide. Après agitation 1 h à température ordinaire, et 4 h à reflux, le sel de sodium qui a précipité est essoré de la solution encore chaude et dissous dans l'eau glacée. Par acidification, on obtient un solide recristallisable dans le benzène, F 152° ([7]). Le résidu d'évaporation des eaux mères alcooliques de la réaction, dissous dans l'eau glacée fournit, après acidification, 2,49 g de (II), F 220° (décomposition), identique au produit déjà décrit ([4]).

L'analyse du produit, F 152° est en bon accord avec la composition du mercapto-3 méthyl-4 carbéthoxy-5 triazole-1.2.4 (III) ($C_6H_9N_3O_2S$,

calculé %, C 38,50; H 4,85; N 22,45; S 17,10; trouvé %, C 38,66; H 4,84; N 22,44; S 17,08). Spectre infrarouge (KBr) : ν(NH) 3125 cm^{-1}; ν(C=O) 1730 cm^{-1}; $-OC_2H_5$ 1280 cm^{-1}. La saponification conduit à l'acide correspondant, F 190-191° (décomposition), identifié par son produit de décarboxylation : le mercapto-3 méthyl-4 triazole-1.2.4, F 168° ([5]).



b. Dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus, l'action de 0,2 mole d'éthylate de sodium sur 0,1 mole de méthyl-4 thiosemicarbazide et 0,1 mole d'oxalate d'éthyle donne, après chauffage et refroidissement à 0°, un sel peu soluble. Par acidification de la solution de ce sel dans l'eau glacée, on obtient (II) avec un rendement de 40 %. Le résidu d'évaporation des eaux mères alcooliques de la réaction, dissous dans l'eau, fournit par acidification un précipité insoluble dans l'eau et la plupart des solvants, recristallisable dans le D. M. F., F > 350°. L'analyse est en bon accord avec la formule du bis-(mercapto-3 méthyl-4 triazole-1.2.4 yl-5) (IV) ($C_6H_8N_6S_2$, calculé %, C 31,58; H 3,53; N 36,84; S 28,05; trouvé %, C 31,34; H 3,80; N 36,84; S 27,81).

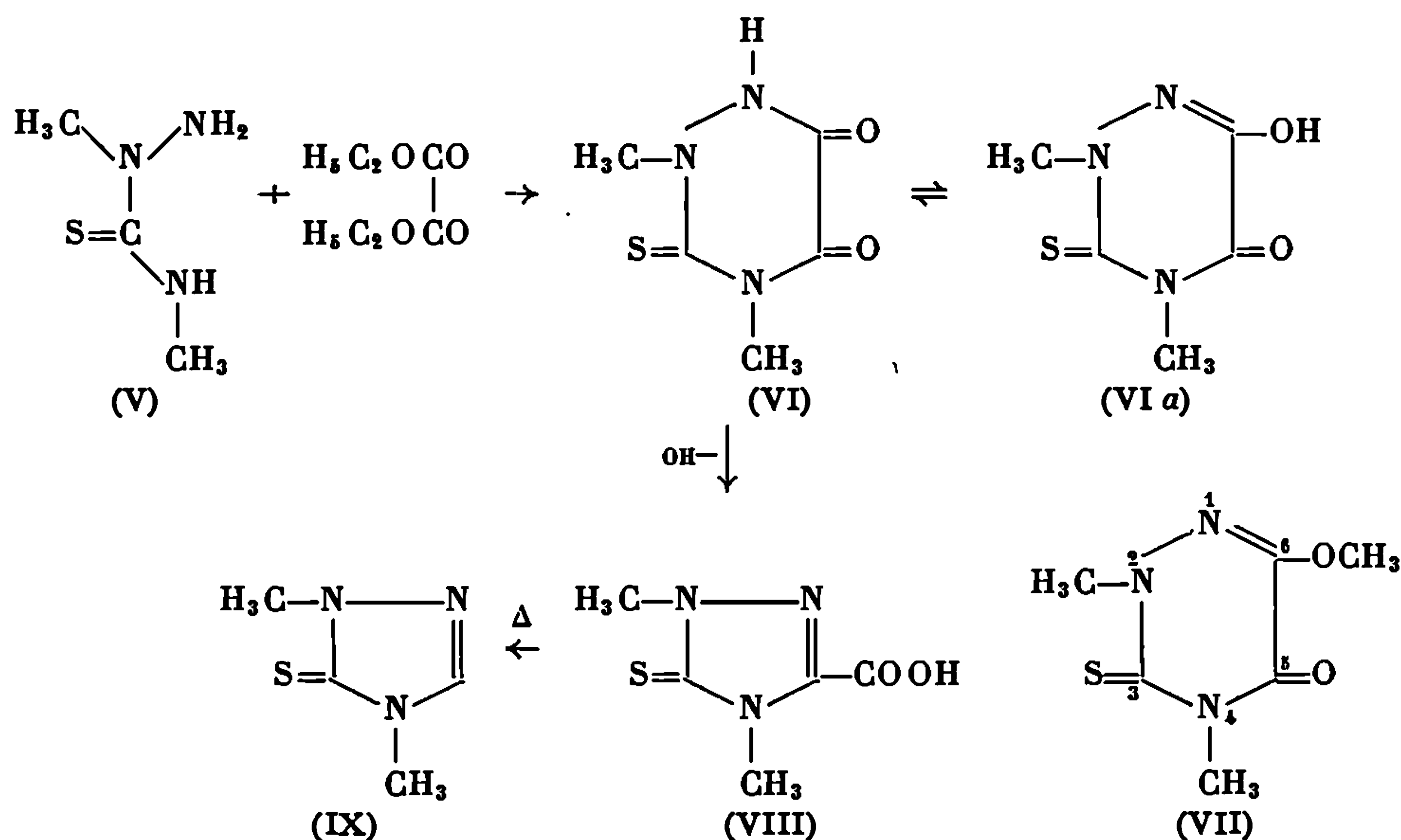
Nous avons étudié cette réaction avec d'autres dérivés de la méthyl-4 thiosemicarbazide.

La condensation de la S-méthyl, méthyl-4 isothiosemicarbazide (préparée *in situ* par action de la quantité équivalente d'éthylate de sodium sur l'iodhydrate) avec l'oxalate d'éthyle, en présence d'une mole d'alcoolate donne un sel qui, après dissolution dans l'eau glacée et acidification, fournit la méthylmercapto-3 méthyl-4 dioxo-5.6 tétrahydro-1.4.5.6 triazine-1.2.4, F 250° (décomposition) (Rdt 48 %), identique au produit précédemment décrit ([4]).

La condensation de la diméthyl-2.4 thiosemicarbazide (V) (0,1 mole) et de l'oxalate d'éthyle (0,1 mole) en présence de tertiobutylate de potassium (0,1 mole) au reflux du tertiobutanol (4 h) fournit, après évaporation du solvant, reprise du résidu par l'eau glacée et acidification rapide, un solide recristallisable dans l'eau (Rdt 57,6 %), F 218-219° (décomposition) dont

l'analyse est en bon accord avec la structure de la diméthyl-2.4 thioxo-3 dioxo-5.6 hexahydrotriazine-1.2.4 (IV) ($C_5H_7N_3O_2S$, calculé %, C 34,68; H 4,08; N 24,27; S 18,48; trouvé %, C 34,70; H 4,26; N 24,22; S 18,56). Spectre infrarouge (KBr) : ν(>C=O) 1691 (F) et 1648 cm^{-1} (F). En solution alcoolique, cette triazine donne une coloration violette avec $FeCl_3$, en faveur de l'existence d'une forme énolisée (VI *a*).

En solution dans le D. M. S. O., la diméthyl-2.4 thioxo-3 dioxo-5.6 hexahydrotriazine-1.2.4 traitée par un excès de diazométhane, fournit un dérivé, F 180°, comportant un groupe méthoxyle ($C_6H_9N_3O_2S$, calculé %, C 38,50; H 4,85; N 22,45; S 17,10; CH_3O 16,56; trouvé %, C 38,60; H 4,90; N 22,25; S 16,92; CH_3O 16,67); spectre infrarouge (KBr) : une seule bande ν(C=O) (1700 cm^{-1}, F), bande forte à 1095 cm^{-1} en faveur d'un groupe $-OCH_3$; spectre de R. M. N. : 3 protons à $3{,}72.10^{-6}$ (NCH_3 2) et 6 protons à $3{,}95.10^{-6}$ ($-OCH_3+NCH_3$ 4). Ces résultats amènent à attribuer au produit méthylé la structure (VII) (diméthyl-2.4 thioxo-3 oxo-5 méthoxy-6 tétrahydro-2.3.4.5 triazine-1.2.4), correspondant à la forme énolique (VI *a*).



(VI) est peu stable en milieu alcalin aqueux : dans la soude 2 N, en excès, il y a, en quelques minutes, régression de cycle avec formation d'acide diméthyl-2.4 thioxo-3 dihydro-2.3 triazolyl-5 carboxylique (VIII), F 180-181° (décomposition), facilement décarboxylable en diméthyl-2.4 thioxo-3 dihydro-2.3 triazole-1.2.4, (IX) F 92°, identique au produit déjà décrit ([6]).

(*) Séance du 4 décembre 1968.

([1]) M. PESSON, S. DUPIN et G. POLMANSS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1581.

([2]) V. ZOTTA et A. GASMET, *Farmacia*, 11, 1953, p. 731.

(3) J. F. WILLEMS et A. VANDENBERGHE, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 75, 1966, p. 358; L L. SHEGAL et I. Y. POSTOVSKI, *Methody Poluch Reactivov Prép.*, n° 14, 1966, p. 116-118 [*Chemical Abstracts*, 67, 1967, p. 64.318 *a*].

(4) M. PESSON et M. ANTOINE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 904.

(5) M. FREUD, *Chem. Ber.*, 29, 1896, p. 2483.

(6) C. F. KROGER, W. SATTLER et H. BEYER, *Ann. Chem.*, 643, 1961, p. 121.

(7) Les points de fusion sont déterminés au banc chauffant de Kofler.

(*Laboratoire Roger Bellon, Service des Recherches,*
159, *avenue du Roule,* 92-*Neuilly, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de synthèse des alcoyl-, aryl- et acyl-amino-2 benzimidazoles*. Note (*) de MM. Daniel Kiffer et Robert Lévy [1], présentée par M. Henri Normant.

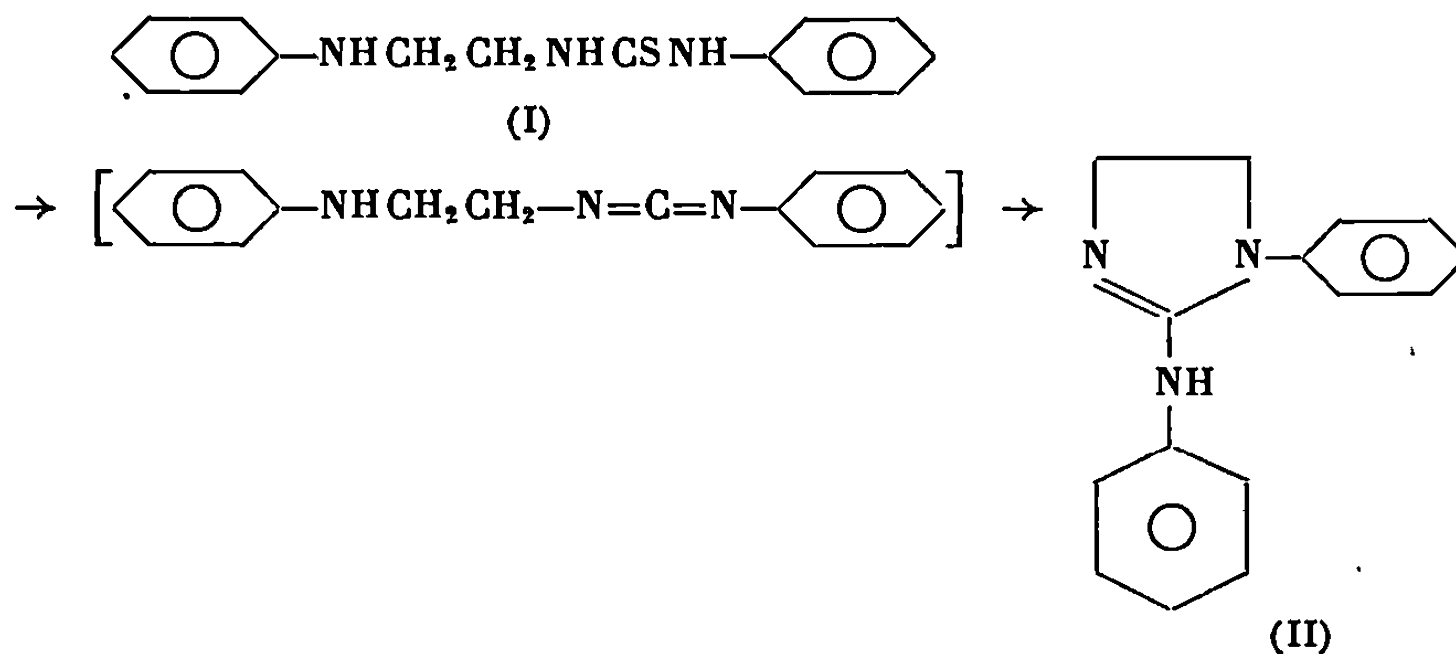
Divers alcoyl-, aryl- et acylamino-2 benzimidazoles ont été obtenus par désulfurisation des (amino-2 phényl)-1 alcoyl-3, aryl-3, ou acyl-3 thiourées correspondantes. Cette réaction constitue une nouvelle voie d'accès aux benzimidazoles amino-2 substitués.

On connaît l'intérêt pharmacologique des composés comportant un cycle benzimidazolique, notamment comme agents analgésiques, antiviraux ou bactéricides; de manière à étudier l'influence des substitutions sur ces propriétés, nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation des benzimidazoles amino-2 substitués.

Jusqu'à maintenant, les arylamino-2 benzimidazoles sont obtenus par action d'une arylisothiourée [2] ou du β-dichloroisobenzonitrile [3] sur l'ortho-phénylènediamine. Quant aux acylamino-2 benzimidazoles, ils sont préparés par action d'un chlorure d'acide sur l'amino-2 benzimidazole correspondant [3]. Mais il ne semble pas qu'on connaisse de voie d'accès aux alcoylamino-2 benzimidazoles.

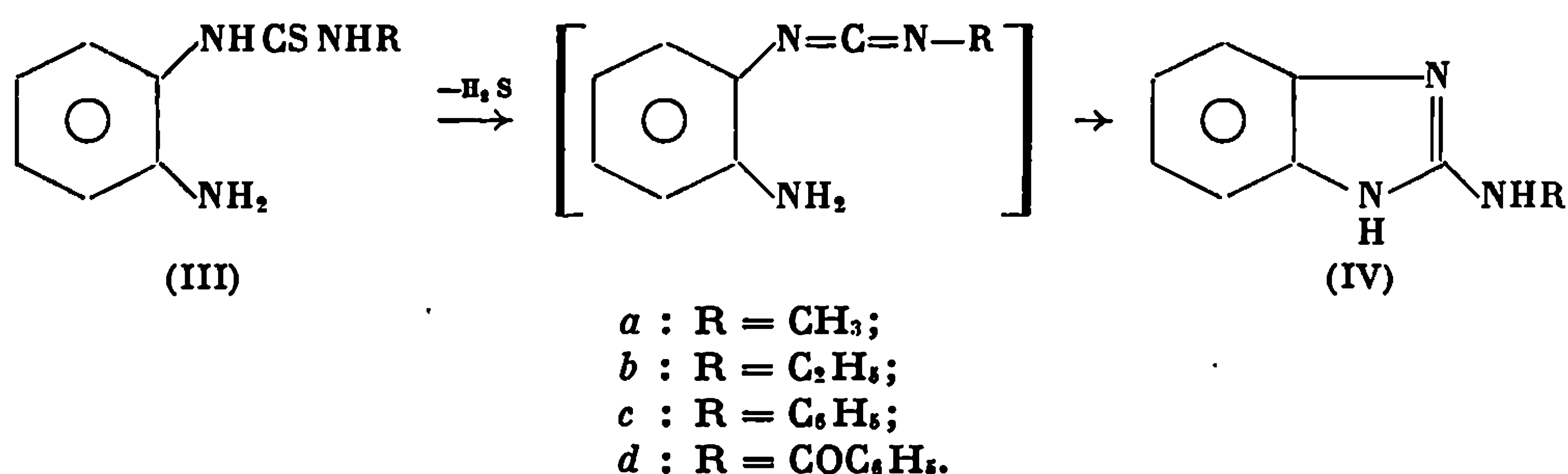
L'objet du présent travail est de décrire une méthode générale de préparation commune à tous ces composés, que nous avons mise au point à partir des (amino-2 phényl)-1 alcoyl-3, aryl-3, ou acyl-3 thiourées.

On sait que la désulfurisation de la β-phénylaminoéthyl-1 phényl-3 thiourée (I) permet d'accéder à la phényl-1 phénylamino-2 imidazoline-2 (II) par cyclisation d'un composé intermédiaire non isolable, le β-phénylaminoéthyl-1 phényl-3 carbodiimide [[4], [5]], selon le schéma suivant :



L'extension de cette réaction aux (amino-2 phényl)-1 alcoyl-3, aryl-3 et acyl-3 thiourées, constitue une nouvelle voie d'accès aux alcoyl-, aryl-

et acyl- amino-2 benzimidazoles résultant de la cyclisation intramoléculaire des carbodiimides vraisemblablement intermédiaires :



a : R = CH_3;
b : R = C_2H_5;
c : R = C_6H_5;
d : R = COC_6H_5.

Nous avons élaboré les (amino-2 phényl)-1 alcoyl-3, aryl-3 ou acyl-3 thiourées par réaction, à chaud, dans le chloroforme, des esters isothiocyaniques appropriés avec l'*o*-phénylène-diamine. Les résultats sont consignés sur le tableau I.

Nous sommes passés aux alcoyl-, aryl- et acylamino-2 benzimidazoles (IV) par désulfurisation des thiourées précitées au moyen de l'oxyde de plomb (litharge) ou, de préférence, de l'oxyde jaune de mercure fraîchement

TABLEAU I.

Phényl-1 alcoyl-3 aryl-3 et acyl-3 thiourées.

Composés.	F (°C).	Rdt (%).	Calculé (%). C.	H.	N.	S.	Trouvé (%). C.	H.	N.	S.
III *a*........	138-139	85	53,0	6,8	23,2	17,7	52,6	6,8	23,0	17,6
III *b*........	145-146	97	55,4	6,7	21,5	16,4	55,0	6,8	21,6	17,4
III *c*........	147-148	87	64,25	5,4	17,2	13,0	64,4	5,4	17,2	13,2
III *d* [5].....	149-150	62	62,0	4,8	15,5	11,8	62,1	4,7	15,3	11,9

précipité et sec, dans un solvant anhydre tel que le chloroforme, en présence de traces de soufre comme catalyseur [6]. Cette désulfurisation s'effectue au reflux du solvant; elle est complète en 20 à 45 mn, selon la nature du substituant R, lorsqu'on utilise l'oxyde de mercure, et en 3 à 5 h lorsqu'on utilise l'oxyde de plomb. Pour éviter la formation secondaire d'(amino-2

TABLEAU II.

Alcoyl-, aryl- et acylamino-2 benzimidazoles.

Composés.	F (°C).	Rdt (%).	Calculé (%). C.	H.	N.	Trouvé (%). C.	H.	N.
IV *a*...........	145	60	65,3	6,2	28,6	65,3	6,3	28,5
IV *b*...........	190-192	75	67,1	6,9	26,1	66,2	7,0	26,6
IV *c* [3].........	186-188	70	74,7	5,3	20,1	74,3	5,4	19,1
IV *d* [3].........	238-241	50	70,9	4,7	17,7	70,2	4,8	17,7

phényl)-1, alcoyl-3, aryl-3 ou acyl-3 urées par réaction du carbodiimide intermédiaire avec l'eau formée au cours de la désulfurisation, il faut opérer en présence d'un agent deshydratant tel que le sulfate de magnésium ([7]). Les résultats obtenus sont rapportés sur le tableau II.

Nous n'avons pas pu préparer par cette méthode l'amino-2 benzimidazole, car l'amino-2 phénylthiourée se décompose trop rapidement en benzimidazolinethione-2 ([8]). Néanmoins, on peut accéder à cet amino-2 benzimidazole par hydrolyse du benzoylamino-2 benzimidazole (IV *d*). Les composés obtenus ont été identifiés par leurs compositions centésimales et leurs spectres infrarouges. On relève notamment dans ceux-ci des bandes intenses communes à tous les composés étudiés et caractéristiques des vibrations NH à 3120-3 200 cm^{-1} et 3 350-3 420 cm^{-1} du noyau aromatique, et de l'hétérocycle à 1635-1640 cm^{-1} et 1240-1265 cm^{-1}.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

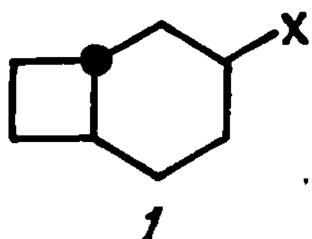
(1) Attachés aux Services techniques de l'armée.

(2) J. F. Deck et F. B. Dains, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4896.
(3) D. B. Murphy, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1613.
(4) B. Adcock et A. Lawson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 474.
(5) F. Kurzer et K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.*, 67, 1967, p. 107-147.
(6) F. Zetzche et W. Nerger, *Chem. Ber.*, 73, 1940, p. 467.
(7) G. D. Meakins et R. J. Moss, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 993.
(8) A. Frerichs et A. Hupka, *Ar. Pharm.*, 241, p. 165.
(9) I. B. Douglass et F. B. Dains, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 719.

(*Service de Chimie, Centre d'Études du Bouchet, 91-Vert-le-Petit, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du bicyclo-*[4.2.0] *octène-*2 trans. Note (*) de M. CLAUDE LARGEAU et Mme ELIETTE CASADEVALL, transmise par M. Max Mousseron.

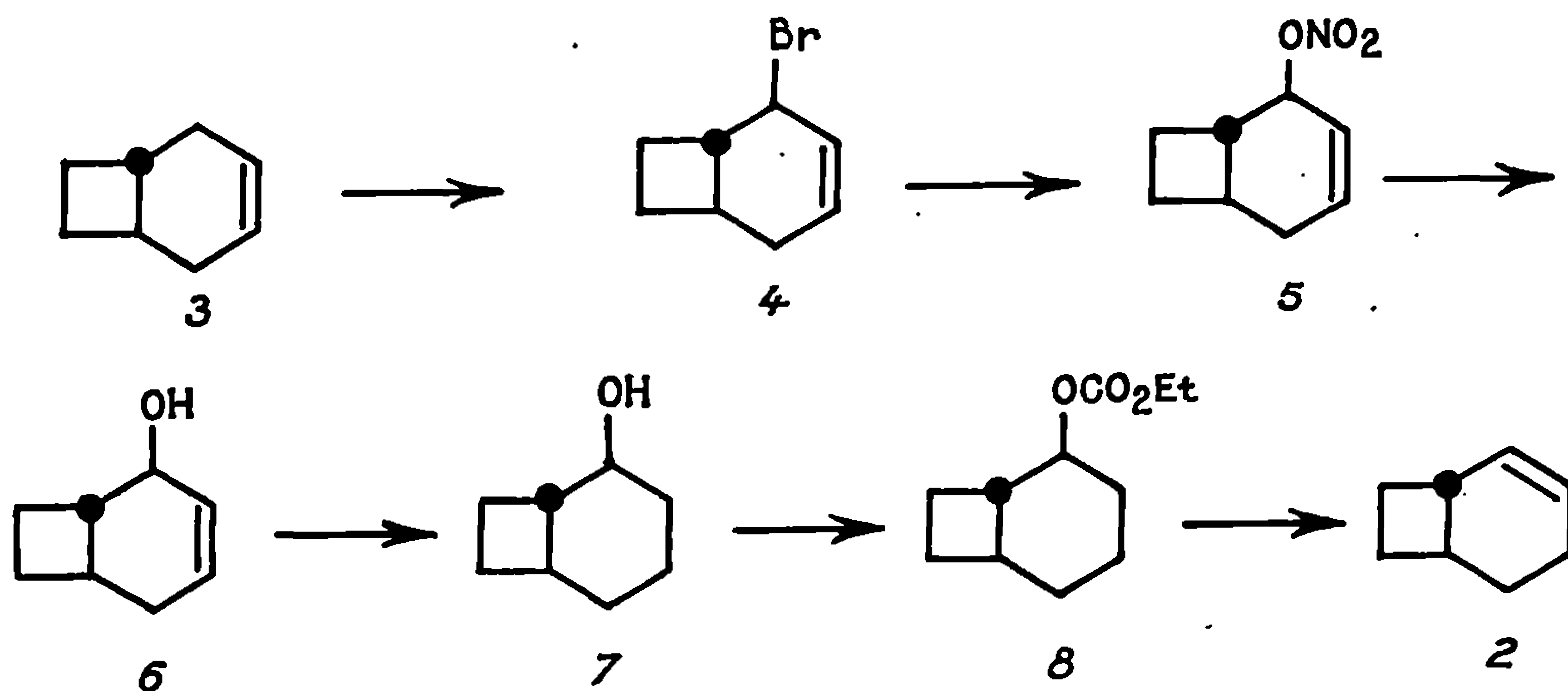
Dans le cadre d'une étude se rapportant aux réactions d'élimination de composés du type 1 (X = Ots, OH ou OC(=S)—SCH$_3$), il était nécessaire de synthétiser le bicyclo-[4.2.0] octène-2 *trans* 2 comme produit de référence. (Le suffixe *trans* qualifie la jonction des cycles.)



Dans une publication antérieure (1), la préparation de bicyclo-[4.2.0] octène-3 *trans* 3, l'autre oléfine susceptible de se former au cours de ces réactions, a été décrite.

La synthèse du bicyclo-[4.2.0] octène-2 *trans* à partir du bicyclo-[4.2.0] octène-3 *trans* est résumée dans le schéma I.

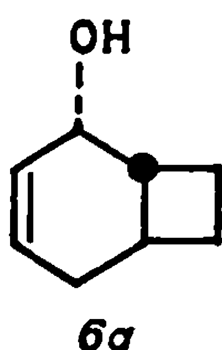
SCHÉMA I.

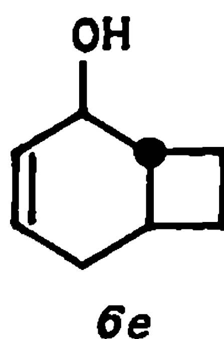


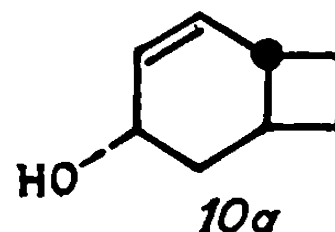
Le dérivé bromé allylique 4 est obtenu par action du N-bromosuccinimide sur l'oléfine 3 en solution dans CCl_4.

Le traitement de 4 par le nitrate d'argent (2) en milieu eau-chloroforme conduit au nitrate 5. Il a été caractérisé par spectroscopie infrarouge : ν(C=CH) à 1630 cm^{-1}, ν(C—H) à 3 030 cm^{-1}, ν(NO_2) à 1280 cm^{-1}. L'hydrolyse du nitrate a été effectuée par action d'une solution de potasse soit dans CH_3OH, soit dans un mélange H_2O-$(CH_3)_2SO$.

L'alcool allylique 6 obtenu est vraisemblablement un mélange des deux composés épimères 6*a* et 6*e* (respectivement 90 et 10 %), la chromatographie en phase vapeur (C. P. V.) (carbowax 20 M à 130°) indiquant deux composants de temps de rétention : 22 mn et 24 mn 30 s. Nous avons toutefois vérifié qu'il n'y a pas eu de réarrangement allylique au cours des étapes précédentes, en comparant par C. P. V. ces composés à l'alcool allylique isomère 10*a* (C. P. V.; carbowax 20 M; 130°; temps de rétention : 21 mn).







a = OH axial; *e* = OH équatorial.

Le composé 10*a* avait été obtenu par pyrolyse ([3]) du N-oxyde diméthylamino-4 (*a*) bicyclo-[4.2.0] octanol-3 (*a*).

L'alcool allylique 6 fournit un phényluréthane, F 82° (éther de pétrole) dont l'analyse est en accord avec la structure avancée.

Analyse : $C_{15}H_{17}O_2N$, calculé %, C 74,07; H 6,99; O 13,17; N 5,77; trouvé %, C 73,96; H 6,96; O 13,28; N 5,87.

L'hydrogénation catalytique ([4]) (PtO_2 dans l'acétate d'éthyle ou Pd/C dans l'alcool ou le dioxanne) de 6 conduit à l'alcool saturé correspondant 7. L'analyse chromatographique du produit brut de la réaction d'hydrogénation, montre que nous sommes en présence d'un mélange de deux composés dans un rapport 90/10, très vraisemblablement les deux bicyclo-[4.2.0] octanols-2 épimères (OH axial-OH équatorial). Un essai de purification par chromatographie sur colonne de silice, puis sur colonne d'alumine n'a pas permis d'obtenir une séparation totale des deux composants du mélange. Après cette purification partielle le composant prédominant présente en R. M. N. pour le proton géminé à l'hydroxyle un signal ($i = 1$) à $\delta = 3{,}80 \cdot 10^{-6}$, J (largeur à mi-hauteur) : 8 Hz.

Le phényluréthane, F 75° (éther de pétrole) préparé à partir de 7 a été analysé.

Analyse : $C_{15}H_{19}O_2N$, calculé %, C 73,44; H 7,81; O 13,04; N 5,71; trouvé %, C 73,49; H 7,90; O 13,04; N 5,76.

Nous avons pu montrer par comparaison des temps de rétention en C. P. V. que le composé 7 est différent des bicyclo-[4.2.0] octanol-3 *trans* axial et équatorial qui ont la même composition élémentaire ([1]). En R. M. N. le signal du proton géminé à l'hydroxyle pour ces alcools est centré à :

$\delta = 4{,}04 \cdot 10^{-6}$, $J = 7$ Hz pour l'alcool axial;

$\delta = 3{,}50 \cdot 10^{-6}$, $J = 18$ Hz pour l'alcool équatorial.

Il convient de signaler que 7 peut être obtenu directement par hydrogénation catalytique en présence de PtO_2 du nitrate insaturé 5 ([4]) à condition toutefois d'opérer sur de petites quantités de produit ($<$ 1 g). Pour des quantités plus importantes, le NH_3 formé au cours de la réaction d'hydrogénation provoque l'empoisonnement rapide du catalyseur et la réaction n'est pas totale.

Dans les mêmes conditions, mais avec le palladium comme catalyseur, seule la double liaison est réduite, et on obtient le nitrate saturé. En R. M. N. le signal du proton géminé au groupement NO_3 ($i = 1$) est, pour ce composé, centré à $\delta = 5.10^{-6}$, $J = 8$ Hz.

L'éthylcarbonate 8 a été obtenu par action du chloroformiate d'éthyle sur 7.

Infrarouge : $\nu(C=O)$ 1730 cm^{-1}.

Le spectre de R. M. N. permet de repérer le signal du proton géminé au groupement $-OCO_2C_2H_5$ ($i = 1$) à $\delta = 4{,}6.10^{-6}$, $J = 7$ Hz, et le signal du méthylène du groupement C_2H_5 un quadruplet ($i = 2$) centré à $\delta = 4{,}1.10^{-6}$.

L'éthylcarbonate 8 a été pyrolysé par chauffage pendant 2 h à 400° ([5]).

Nous avons obtenu une seule oléfine à laquelle nous avons attribué la structure 2.

Analyse : C_8H_{12}, calculé %, C 88,88; H 11,11; trouvé %, C 88,62; H 11,10.

Outre l'analyse rapportée ci-dessus, cette attribution de structure repose sur plusieurs critères.

1° *Les critères spectrographiques I.R.* et *R. M. N.* (tableau) qui montrent que le composé 2 est différent du bicyclo-[4.2.0] octène-3 *trans* 3 qui a même structure élémentaire, et qui excluent, comme produits possibles, les bicyclo-[4.2.0] octènes 1.2 et 1.6, le spectre de R. M. N. indiquant la présence de deux protons vinyliques.

TABLEAU.

	I. R.	R. M. N.	C. P. V. Apiezon L, 100°.
[structure]	3 040 cm^{-1} 1 620 »	$\delta = 5{,}42.10^{-6}$ $i = 2$	6 mn
[structure]	3 020 cm^{-1} 1 620 »	$\delta = 5{,}58.10^{-6}$ $i = 2$	6 mn 30 s

2° *Les critères chimiques :* L'époxydation de l'oléfine 2 nous a conduit (C. P. V.) à un seul époxyde (deux sont toutefois possibles : *cis* ou *trans* par rapport à l'hydrogène de la jonction le plus proche), dont l'ouverture par H_4AlLi nous a permis d'obtenir un alcool, qui étant donné son mode d'obtention ([6]) doit avoir l'hydroxyle en configuration axiale.

Nous avons montré (même temps de rétention en C. P. V. et identité des phényl uréthanes dérivés) que cet alcool est identique à l'alcool 7.

Ceci nous amène à conclure :

a. qu'au cours de la réaction de pyrolyse la structure bicyclo-[4.2.0] octanique initiale a été conservée;

b. qu'étant donné la configuration démontrée *a postériori* de l'alcool de départ, la structure de l'oléfine obtenue ne pouvait être que celle représentée par 2, la stéréochimie de l'élimination par pyrolyse des éthylcarbonates étant *cis* (5).

(*) Séance du 13 novembre 1968.

(1) E. Casadevall, C. Largeau et P. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1514.
(2) M. Naudet, A. Peretz et E. Ucciani, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1859.
(3) P. Potin, F. Winternitz et R. Wylde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2011.
(4) R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, M. Dekker, 1965, p. 141.
(5) J. W. Powell et M. C. Whiting, *Tetrahedron*, 1961, p. 163.
(6) A. Furst et P. A. Plattner, *Helv. chim. Acta*, 32, 1949, p. 275.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S., n° 82,*
Faculté des Sciences de Montpellier,
place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pouvoir thermoélectrique des sulfures métalliques à stœchiométrie variable.* Note (*) de MM. **René Routie** et **Jean Mahenc**, présentée par M. Georges Champetier.

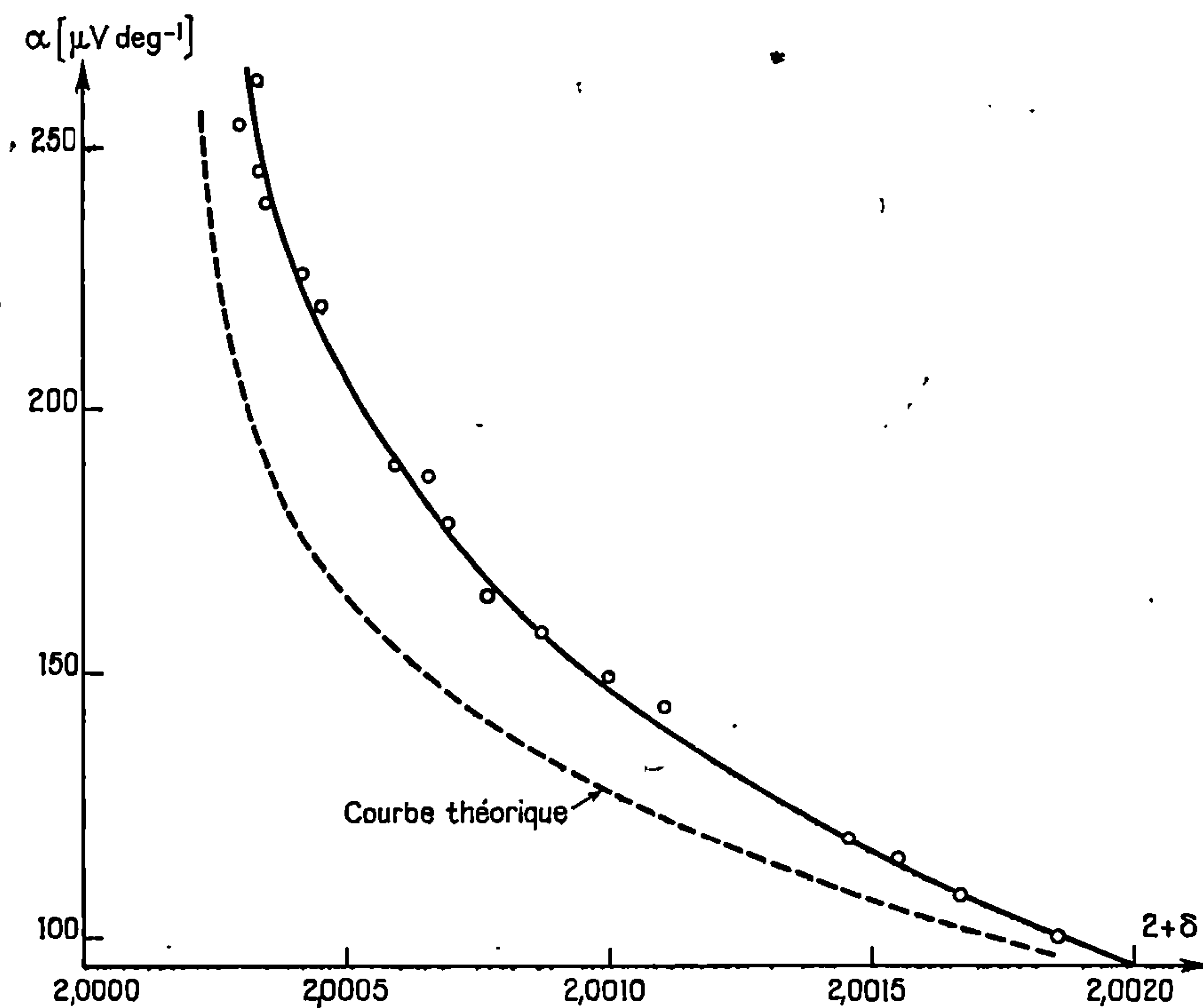
On propose une méthode de mesure du pouvoir thermoélectrique d'un sulfure métallique. La méthode peut être également utilisée pour placer le sulfure dans les condiions optimales de fonctionnement en thermoélément.

La composition stœchiométrique de la plupart des sulfures métalliques est susceptible de subir de légères variations selon la nature de l'atmosphère qui entoure le réseau cristallin : ainsi le sulfure d'argent doit être représenté par le symbole $Ag_{2+\delta}S$, où le terme δ est de l'ordre de 10^{-3}. Lorsque ce sulfure est au contact d'une phase réductrice, l'argent par exemple, l'indice stœchiométrique $(2+\delta)$ peut atteindre la valeur 2,0020 par suite de la dissolution d'argent dans le réseau cristallin du sulfure. Si c'est, au contraire, du soufre liquide qui se trouve au contact du sulfure d'argent, l'indice stœchiométrique prend la valeur minimale 2,0000 [1].

L'argent métallique se dissout dans le sulfure sous forme d'ions Ag^+ et d'électrons. Par suite de l'existence d'un très grand nombre de sites intersticiels et de l'extrême mobilité des ions Ag^+ dans le sulfure [2], le potentiel chimique des ions Ag^+ est constant à température donnée. La présence du gaz d'électrons confère alors au cristal les propriétés d'un semi-conducteur de type *n*. Le pouvoir thermoélectrique de ce semi-conducteur est une fonction de la concentration électronique du réseau, ou, ce qui revient au même, de l'indice stœchiométrique $(2+\delta)$.

L'étude systématique de la variation du pouvoir thermoélectrique avec l'indice $(2+\delta)$, à température donnée, peut être entreprise à l'aide de la pile réversible de chaîne symbolique $Ag|AgI|Ag_{2+\delta}|S—Pt$. En effet, lors de la charge ou de la décharge de cette pile, à toute valeur de la différence de potentiel aux bornes, correspond une valeur bien déterminée de l'indice stœchiométrique de l'argent dans le sulfure [1]. On peut donc imaginer de fixer, dans un premier temps, par un montage potentiométrique, la valeur de la différence de potentiel appliquée aux bornes de la pile, puis de mesurer, à l'aide de deux électrodes de platine pénétrant dans le sulfure, la force thermoélectrique de celui-ci; un dispositif thermique convenable impose une différence de température connue entre les deux électrodes.

C'est à l'aide d'un tel montage que nous avons tracé la courbe de variation du pouvoir thermoélectrique du sulfure d'argent avec l'indice stœchiométrique de l'argent dans le sulfure. La statistique de Fermi-Dirac appliquée au gaz d'électrons permet le calcul d'une courbe théorique ([3]) : la figure ci-dessous rend compte des écarts entre les résultats théoriques et expérimentaux.



Pouvoir thermoélectrique du sulfure d'argent à 200°C.

La méthode peut être étendue à tous les sulfures métalliques à indice stœchiométrique variable; un travail expérimental analogue est entrepris avec le sulfure cuivreux $Cu_{2-\delta}S$.

On dispose ainsi d'un moyen physique extrêmement commode permettant de fixer *a priori* le pouvoir thermoélectrique d'un semi-conducteur. Il est donc possible de placer directement un sulfure métallique dans les conditions optimales de fonctionnement d'un thermoélément.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(¹) C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 21, n° 10, 1953.

(²) P. Rahlfs, *Z. Physik. Chem.*, B, 31, 1935, p. 157.

(³) A. F. Ioffe, *Semi-conductor thermoéléments*, Infosearch Ltd, London.

(*Institut du Génie chimique*
et Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences de Toulouse,
118, *route de Narbonne*, 31-*Toulouse*, 4e, *Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à la détermination du moment dipolaire d'une substance en solution dans un solvant polaire.* Note (*) de

Mme ANNE-MARIE ROUQUIÉ, MM. JEAN-PAUL ROUQUIÉ et JEAN BARRIOL, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs proposent l'application d'une relation d'Onsager généralisée au cas des mélanges pour déterminer le moment dipolaire de substances en solution dans des solvants polaires. La comparaison diélectrique du solvant et de la solution doit être effectuée à la même température, d'où l'emploi d'un dipolmètre différentiel.

La relation d'Onsager généralisée à un mélange binaire de liquides polaires s'exploite aisément sous forme différentielle à condition de se limiter à de faibles concentrations. La polarisation du mélange est la somme des contributions des deux constituants [1] :

$$\text{(1)} \qquad P = \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon (n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{9kT} (N_1 \mu_1^2 + N_2 \mu_2^2),$$

où N_1 et N_2 représentent le nombre de molécules des corps 1 et 2 par litre de solution.

Si le mélange se fait sans changement de volume, la variation relative de polarisation peut s'écrire

$$\text{(2)} \qquad F = \frac{P - P_2}{P_2 c_1} = -V_1 + V_2 \frac{\mu_1^2}{\mu_2^2},$$

c_1, concentration du corps 1 en moles par litre de solution;
V_1 et V_2, volumes molaires exprimés en litre-mole^{-1}.

Pour des concentrations c_1 suffisamment faibles [2] :

$$\text{(3)} \qquad F = \frac{\delta P}{P c_1} \# A \frac{\delta \varepsilon}{c_1} + B \frac{\delta n^2}{c_1},$$

avec :
indice 1 : soluté;
indice 2 : solvant;
A et B, coefficients dépendant uniquement de ε_2 et n_2;
$\delta\varepsilon$ et δn^2, écarts de permittivité et d'indice entre le solvant et la solution de concentration c_1.

La nécessité d'une bonne précision de mesure de $\delta\varepsilon$ nous a suggéré la mise au point d'une méthode différentielle assurant des conditions identiques de température lorsqu'on passe du solvant pur à la solution. L'appareillage utilisé est en grande partie classique : cellule condensateur et condensateur variable de mesure inclus dans le circuit L-C d'un oscillateur Clapp de fréquence constante 4 MHz, comparée par figure de Lissajous à la fréquence de référence fournie par un oscillateur à quartz.

L'originalité réside dans l'emploi d'une cellule de mesure double dont les deux compartiments sont aussi identiques que possible : la capacité active étant de 6,10 pF, l'écart de capacité entre les deux côtés est inférieur à 0,03 pF. Un commutateur de précision à relais I. L. S. introduit dans le circuit résonnant l'une ou l'autre demi-cellule. Cette cellule est réalisée en acier inoxydable NS 22 S, l'isolant interélectrode en hostaflon. La jaquette de thermostatation renferme des chicanes qui contraignent la circulation d'eau à un parcours « en huit », assurant ainsi une température rigoureusement identique dans les deux cellules jumelles. La méthode consiste à comparer à chaque instant la solution au solvant. Les différences d'indice (interféromètre « Zeiss ») et de permittivité sont mesurées pour différentes dilutions (≤ 10 % en volume). Ceci permet d'évaluer des valeurs moyennes pour $\delta\varepsilon/c_1$ et $\delta n^2/c_1$.

CAS DES SOLUTÉS NON POLAIRES. — Dans le cas où le soluté n'est pas polaire, l'équation (2) se réduit à

$$F = -V_1. \tag{4}$$

Nous avons utilisé comme solvant le 1.1.1-trichloroéthane et comme solutés non polaires, le cyclohexane, la décaline, l'heptane, l'isooctane et le tétrachlorure de carbone.

Dans chacun des cas, nous observons pour F un excès de 10 à 15 %, déjà constaté dans le cas de CCl_4 dissous dans l'éther diéthylique [2].

Dans la relation d'Onsager [1], il serait plus rigoureux de remplacer n_D^2, carré de l'indice mesuré dans le visible, par ε_∞ permittivité mesurée dans le domaine millimétrique. A défaut de données expérimentales de $\varepsilon_{2\infty}$, choisissons alors, pour remplacer n_2^2, une valeur $\varepsilon_{2\infty}$ telle que $F = -V_1$ pour l'un des corps étudiés.

Ci-dessous nous mentionnons pour comparaison les valeurs de F calculées, d'une part avec $n_{1D}^2 = 2,068$, d'autre part avec $\varepsilon_{1\infty} = 2,42$, valeur optimisant le cas du cyclohexane. Le terme $\delta\varepsilon_\infty/c_1$ est évalué par interpolation.

$\theta = 20°C$.

	$-F(n_D^2)$.	$-F(\varepsilon_\infty)$.	V_1.
Cyclohexane	0,1247	0,1086	0,1080
Décaline	0,1827	0,1584	0,1560
Heptane	0,1633	0,1409	0,1465
Isooctane	0,1844	0,1592	0,1651
CCl_4	0,1126	0,1044	0,0965

L'amélioration apportée est sensible, puisque l'écart est maintenant inférieur à 4 %, sauf pour le tétrachlorure de carboné où il est de 8 %. Notons que notre valeur $\varepsilon_\infty = 2,42$ pour le trichloroéthane est très voisine de celle que d'autres auteurs [3] ont déduite de mesures en ondes centimétriques : ils indiquent une valeur extrapolée $\varepsilon_\infty = 2,38$ (à 20°C). Compte tenu de la faible précision possible dans la mesure de ε^* et d'une légère

différence pour ε statique (valeur indiquée : 7,18; notre valeur : 7,25), l'accord nous semble malgré tout satisfaisant.

CAS DES SOLUTÉS POLAIRES. — L'application de la relation (1) dans sa forme complète au cas du nitrobenzène dissous dans le 1.1.1-trichloroéthane permet d'accéder au rapport des moments dipolaires. Il est évident que, pour une substance aussi fortement polaire, le choix de ε_∞ n'est plus critique, le terme $A\delta\varepsilon/c_1$ étant alors prépondérant : n_{1D}^2 conduit à $\mu_1/\mu_2 = 2,17$ et $\varepsilon_{2\infty} = 2,42$ à $\mu_1/\mu_2 = 2,23$.

Par contre, le moment du trichloroéthane, calculé par la formule d'Onsager relative au corps pur, se montre beaucoup plus sensible au choix de ε_∞.

Alors que n_D^2 entraîne $\mu_2 = 1,85$ debye, supérieur au moment gazeux [$1,77 \pm 0,02$ debye (4)], la valeur de $\varepsilon_{2\infty}$ déterminée plus haut conduit à 1,67 debye, valeur encadrée par les données expérimentales de la littérature [1,50 à 1,66 debye en solution dans le benzène (4); $1,70 \pm 0,03$ debye en solution dans le tétrachlorure de carbone (5)].

Nous supposons cette valeur de 1,67 debye suffisamment bien déterminée pour servir de référence au moment de notre soluté. Ceci nous mène, pour le nitrobenzène à un moment

$$\mu_1 = 1,67 \times 2,23 = 3,72 \text{ debye}, \tag{5}$$

valeur que nous pouvons comparer aux moments de la littérature compris entre 3,98 et 4,4 en phase gazeuse et entre 3,68 et 4,4 en solution dans les liquides non polaires.

En conclusion, nous pensons possible d'utiliser les résultats des mesures diélectriques sur des solutions dans des solvants polaires, en vue de la détermination du moment permanent du soluté, sous réserve évidemment d'absence d'association entre les constituants de la solution.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) J. BARRIOL et A. WEISBECKER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2831.
(2) P. BONNET, *Thèse*, Nancy, 1967.
(3) C. MALLIKARJUN et N. E. HILL, *Trans. Faraday Soc.*, 61, n° 7, 1964, p. 1389.
(4) A. L. MC CLELLAN, *Tables of experimental dipole moments*, Freeman, 1963.
(5) VAN LOON, FUCKS et BELLEMANS, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 76, 1967, p. 202 et 77, 1968, p. 119.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 22;*
Interactions moléculaires,
Laboratoire de Chimie théorique,
Faculté des Sciences de Nancy,
1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de la diffusion de l'hydrogène normal et de l'hydrogène enrichi en parahydrogène à travers une membrane de palladium-argent. Détermination des chaleurs d'activation.* Note (*) de M. LUCIEN FITOUSSI, présentée par M. Francis Perrin.

La détermination des chaleurs d'activation pour la diffusion de l'hydrogène normal et de l'hydrogène enrichi en parahydrogène à travers une membrane de palladium-argent, par la mesure des débits de diffusion, montre qu'il existe une différence importante entre les chaleurs de dissociation des deux formes allotropiques de l'hydrogène.

1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Dans une Note précédente ([1]), j'ai montré que les deux formes allotropiques de l'hydrogène présentent des vitesses de diffusion différentes à travers le palladium. Pour confirmer les résultats obtenus, j'ai été conduit à reprendre les essais de diffusion.

A cette fin, un nouveau montage expérimental a été réalisé suivant le schéma de la figure 1.

Les conditions expérimentales que je me suis imposées sont les suivantes :

a. Étude des débits de diffusion avec circulation permanente de l'hydrogène pour éviter l'accumulation d'impuretés gazeuses.

b. Mesure du débit de diffusion avec l'hydrogène normal : circulation de l'hydrogène avant son passage sur la paroi diffusante à travers un dispositif (catalyseur chaud) rétablissant la composition normale de l'hydrogène (25 % para, 75 % ortho) après traversée du dispositif (catalyseur froid) d'enrichissement en parahydrogène, maintenu toujours en circuit pour assurer le piégeage des impuretés.

c. Mesure du débit de diffusion avec l'hydrogène enrichi en parahydrogène : circulation de l'hydrogène à travers le catalyseur froid et court-circuit du catalyseur chaud.

2. CARACTÉRISTIQUES DES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX. — La *membrane diffusante* est constituée d'un alliage de palladium à 23 % d'argent et se présente sous la forme d'un tube fermé à une extrémité dont les dimensions sont :

Épaisseur	0,076 mm
Surface extérieure	2,53 cm^2

Le *dispositif d'enrichissement en parahydrogène* (*catalyseur froid*) est un tube en U contenant du charbon actif et de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 maintenu à la température de l'azote liquide. A cette température (77°K), l'équilibre thermique correspond à un hydrogène contenant 50 % de chacune des formes allotropiques para et ortho.

Le dispositif de rétablissement de la composition normale ortho-para (catalyseur-chaud) est un tube en U contenant du charbon imprégné de palladium (1 %) maintenu dans un four à la température de 200°C.

Ce dispositif permet d'obtenir de l'hydrogène à l'équilibre thermique contenant 25 % de parahydrogène et 75 % d'orthohydrogène.

Remarque. — Les points de prélèvements p_1 et p_2 permettent de recueillir des échantillons d'hydrogène dont les concentrations des formes ortho et para sont analysées par la méthode de la chromatographie d'élution en phase gazeuse [2].

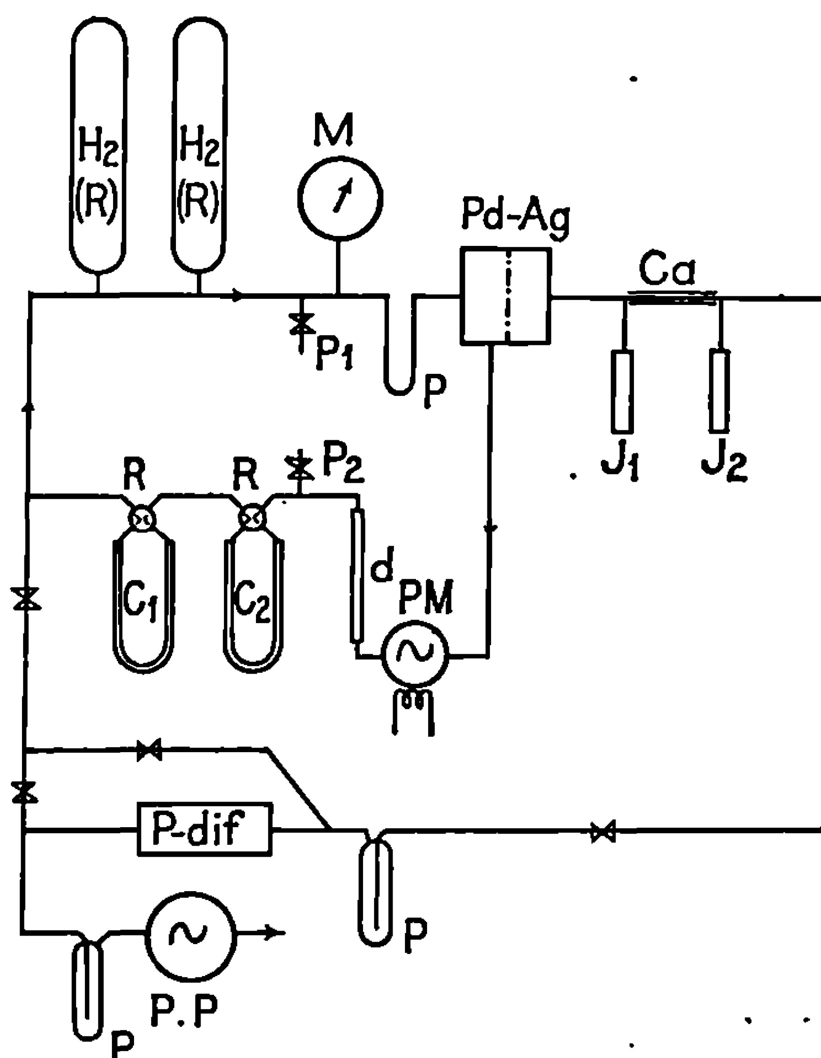


Fig. 1. — Schéma de principe du montage expérimental.

Ca, tube capillaire calibré; C_1, dispositif de la conversion para-ortho (200°C); C_2, dispositif de la conversion ortho-para (77°K); *d*, débitmètre; H_2(R), réserve d'hydrogène normal; J_1-J_2, jauges « Pirani »; M, manomètre; *p*, piège froid; P_1-P_2, prises d'échantillons d'hydrogène; P. diff., pompe à diffusion; P. P., pompe à palettes; R, robinet à quatre voies; Pd-Ag, membrane diffusante dans four à température réglable; P. M., pompe magnétique.

3. Résultats expérimentaux. — Ils apparaissent sur les courbes des figures 2 et 3 qui représentent respectivement en fonction de la température:

— la variation des débits de diffusion obtenus pour l'hydrogène normal et l'hydrogène enrichi en parahydrogène;

— la variation du rapport R des débits de diffusion.

Chaleurs d'activation. — Les résultats portés sur la figure 2 permettent de calculer les chaleurs d'activation pour les deux variétés d'hydrogène. J'ai obtenu :

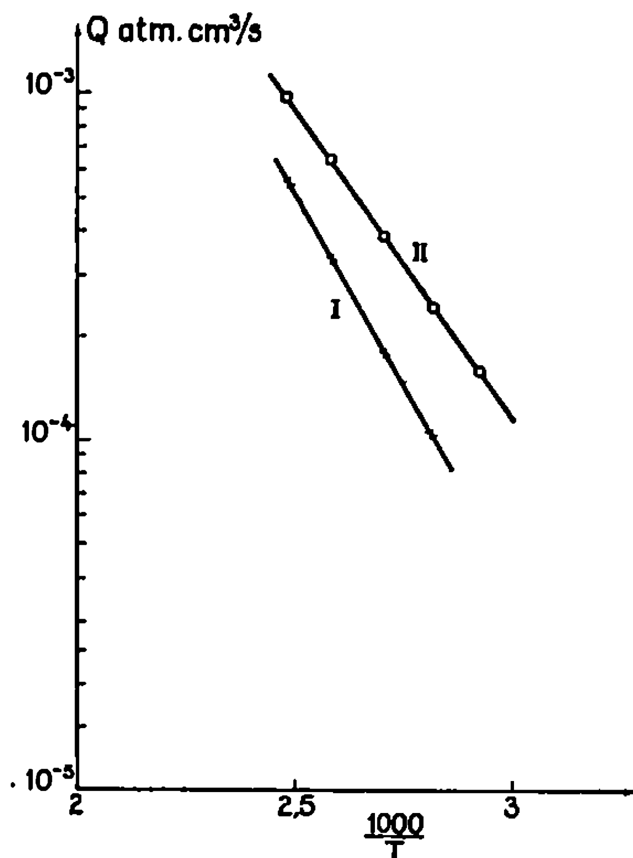
Hydrogène normal	4,9	kcal/at-g ± 10 %
Hydrogène enrichi en parahydrogène	3,54	»

La chaleur d'activation obtenue pour l'hydrogène normal est, compte tenu de la précision de l'estimation, très voisine des valeurs citées dans la littérature [(3) à (6)].

Variation du rapport R. — La figure 3 montre que le rapport $R = Q_e/Q_n$ des débits de diffusion augmente lorsque la température baisse.

4. Discussion. — *Chaleurs de dissociation des formes allotropiques de l'hydrogène.* — Au cours de la diffusion de l'hydrogène, on a les phénomènes successifs suivants :

a. Absorption chimique ou dissociative qui se caractérise par une chaleur de dissociation.



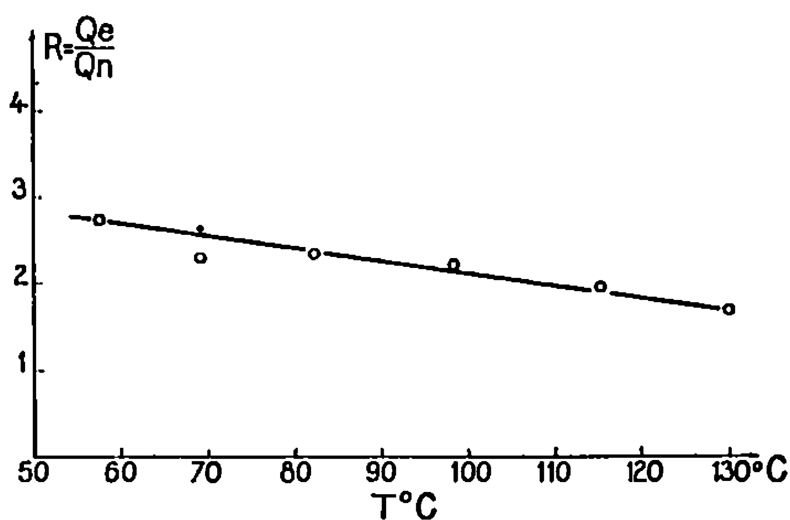


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Variation des débits de diffusion en fonction de la température.
Courbe I : hydrogène normal;
» II : hydrogène enrichi en parahydrogène.
Pression : 16 torr; activation : 14 h à 350°C dans l'air.

Fig. 3. — Variation de R en fonction de la température.
Q_e, débit de diffusion de l'hydrogène enrichi en parahydrogène;
Q_n, débit de diffusion de l'hydrogène normal.
Pression : 16 torr; Activation : 14 h à 350°C dans l'air.

b. Diffusion de l'hydrogène sous forme protonique caractérisée par une chaleur d'activation de diffusion.

c. Désorption et recombinaison de l'hydrogène pour donner des molécules d'hydrogène dont les formes allotropiques sont à l'équilibre thermique et caractérisées par des chaleurs de désorption et de recombinaison.

Pour l'hydrogène normal et l'hydrogène enrichi en parahydrogène, les phénomènes *b* et *c* sont caractérisés par les mêmes chaleurs de réaction; il s'ensuit que la différence des chaleurs d'activation de diffusion (qui représentent la somme des différentes chaleurs de réaction) mise en évidence pour ces deux variétés d'hydrogène provient de différences entre leurs chaleurs de dissociation.

La grande différence observée, de l'ordre de 1,3 kcal/at-g, montre que le parahydrogène possède une chaleur de dissociation nettement plus faible que l'orthohydrogène.

Rapport des débits de diffusion. — La valeur du rapport R des débits de diffusion pour une température donnée semble être très influencée par l'état de surface de la membrane diffusante.

Il apparaît aussi que l'oxydation superficielle de la membrane soit un facteur important d'accroissement de la vitesse de diffusion donc de la dissociation de la molécule d'hydrogène.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) L. Fitoussi, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 164.

(2) F. Botter, G. de la Perrière et S. Tistchenko, *Dosage par chromatographie en phase gazeuse de mélanges d'hydrogène*, H-D, D_2 *et de mélanges d'ortho et parahydrogène* [Rapport C. E. A., 1962 (1961)].

(3) W. D. Davis, *Diffusion of gases through metals.* I : *Diffusion of hydrogen through palladium* (K. A. P. L. 1227, 1954).

(4) A. C. Makrides et D. W. Jewett, *Diffusion of hydrogen through palladium* (*Engelhard Industries Technical Bulletin*, 1967).

(5) R. M. Barrer, *Diffusion in and through solids*, 1951.

(6) F. A. Lewis, *The palladium hydrogen sysiem*, 1967.

Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de l'influence du nickel et du cuivre sur la cinétique de réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène.* Note (*) de
MM. **Henri Charcosset, Roger Frety, Paul Grange** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'action promotrice de catalyseurs métalliques d'hydrogénation mise en évidence par Verhoeven et Delmon a été précisée à l'aide d'expériences réalisées dans l'hydrogène sec ou humide. Les facteurs d'accélération observés sont beaucoup plus élevés lorsqu'on opère en atmosphère hydrogène + eau. Un effet sinon unique du moins très important semble donc être l'empêchement par le métal de l'inhibition de la réduction de l'oxyde pur par la vapeur d'eau.

La « catalyse » de la réduction de divers oxydes métalliques purs ou déposés sur support a été l'objet récemment d'un certain nombre d'études. C'est ainsi que Verhoeven et Delmon (1) ont trouvé que la réduction de l'oxyde de nickel pur par l'hydrogène est fortement accélérée par le platine ou le cuivre, mais n'est pas influencée par l'or et l'argent. Par ailleurs, Benson, Kohn et Boudart (2) ont montré que l'adsorption d'hydrogène par l'anhydride tungstique à température ambiante pour former le composé $WO_3H_{0,35}$ nécessite non seulement la présence de platine mais aussi celle de vapeur d'eau. N'ayant observé au cours d'expériences préliminaires aucun effet « catalytique » sensible du nickel et du platine sur la réduction de NiO par H_2, nous avons été conduits à admettre l'influence de la vapeur d'eau dans ce phénomène et à en approfondir le rôle.

Deux lots d'oxyde de nickel A et B ont été préparés par décomposition du nitrate hexahydraté, puis calcinés à 950°C. Des mélanges mécaniques de A avec de l'oxyde de cuivre, commercial ou issu de la décomposition de $Cu(NO_3)_2$, 3 H_2O à 300°C, ont été obtenus par broyage doux dans un mortier d'agate. B a été traité à l'acide formique concentré selon un mode opératoire voisin de celui décrit par Delmon (3). Pour suivre la réduction, nous utilisons une thermobalance Me Bain munie d'une pompe à circulation. A la suite d'un traitement préalable sous vide, l'échantillon de 100 mg est réduit sous pression d'hydrogène de 500 torr soit directement et en présence d'un piège à azote liquide (expériences dites « à sec »), soit après avoir été 1 h en contact avec une pression de vapeur d'eau de 4,5 torr et en présence d'un piège à mélange eau-glace (expériences dites « sous eau »). A partir de la partie quasi linéaire de l'isotherme classique obtenue, sont définies une période d'induction t_i et une vitesse apparente de réduction k.

Les résultats relatifs au système NiO-CuO sont consignés dans le tableau I. Le traitement préalable est de 15 h à 200°C sous un vide de 3.10^{-6} torr. La réduction de CuO est complète en quelques minutes.

A « sec » la cinétique de réduction de NiO est assez peu modifiée par la présence du cuivre. Les expériences faites « sous eau » indiquent une forte inhibition de la réduction de l'oxyde pur. Cet effet se conserve avec le

TABLEAU I.

Produit.	Réduction « à sec » à 210°C. t_i (mn).	Réduction « à sec » à 210°C. 10^3k (mn^{-1}).	Réduction « sous eau » à 210°C. t_i (mn).	Réduction « sous eau » à 210°C. 10^3k (mn^{-1}).
NiO A pur....................	6	41,7	39	12,4
NiO A + 5 % CuO ex nitrate....	10	34	36	12,8
NiO A + 5 % CuO commercial...	10,5	45	22	35,8

mélange NiO-CuO ex nitrate mais disparaît presque en présence de l'autre mélange. Dans ce dernier cas, la vitesse « sous eau » est voisine de la vitesse observée « à sec » pour l'oxyde pur. La différence de comportement des deux lots de CuO tient vraisemblablement à leur différence d'état de division. L'oxyde commercial est une poudre fine de surface spécifique de 9 m^2/g alors que l'oxyde-ex nitrate est une poudre dense de 2 m^2/g. Le mélange de NiO et de CuO est certainement bien plus homogène dans un cas que dans l'autre.

Les résultats relatifs au lot B de NiO traité par l'acide formique et contenant par suite du formiate de nickel, sont rassemblés dans le tableau II. Le traitement préalable est de 15 h, à 25°C sous vide. Le formiate de nickel libère le métal lorsque l'échantillon est porté sous vide à la température de réduction.

TABLEAU II.

Produit.	Réduction « à sec » à 200°C. t_i (mn).	Réduction « à sec » à 200°C. 10^3k (mn^{-1}).	Réduction « sous eau » à 200°C. t_i (mn).	Réduction « sous eau » à 200°C. 10^3k (mn^{-1}).
NiO B pur.............	18	24,7	595	3,1
NiO B traité à HCOOH	11	55	2	27,5

A « sec » le traitement par l'acide formique fait seulement doubler la valeur de k. « Sous eau » son influence est beaucoup plus importante et de même sens que pour le mélange NiO-CuO divisé.

L'analyse globale des résultats conduit à distinguer deux effets. Il y a tout d'abord accroissement du nombre de sites potentiels de germination. Cet effet est très peu apparent dans le cas de mélanges mécaniques avec CuO, car la valeur de k « à sec » est à peine modifiée. Il est plus marqué dans les essais d'imprégnation par l'acide formique (explication du facteur d'accélération voisin de 2 observé « à sec ») ou bien lors d'expériences de germination artificielle par chauffage sous vide à température suffisante (facteur d'accélération maximal observé « à sec » voisin de 5) ([4]). L'existence d'un tel effet n'est d'ailleurs pas surprenante si l'on se souvient que la réduction de l'oxyde pur progresse à partir d'un nombre très limité de points [([3]), ([5])]. Le deuxième phénomène consiste en un empêchement par le métal de l'inhi-

bition de la réduction par la vapeur d'eau. Dans nos expériences, la vapeur d'eau a été volontairement introduite dans le réacteur, mais dans d'autres conditions sa présence peut être accidentelle (hydrogène insuffisamment desséché ou contenant des traces d'oxygène dont l'oxydation engendre de l'eau). L'inhibition de la réduction de NiO pur concerne la formation des germes de nickel et non leur croissance. En effet, nous avons vérifié que l'introduction de 4,5 torr de vapeur d'eau au cours d'une expérience amorcée à 210°C « à sec » sur NiO pur jusqu'à un taux de transformation de 15 %, ne modifie pas la vitesse du processus. Il est probable que l'hydrogène est activé par le nickel et participe alors beaucoup plus efficacement que ne le ferait l'hydrogène normal à la désorption de l'eau au niveau de l'interface NiO-Ni. Le comportement de NiO traité à l'acide formique peut être interprété de cette manière.

L'hydrogène « activé » qui est susceptible d'être engendré également par le cuivre, possèderait en outre une certaine mobilité à la surface de NiO, tout au moins en présence d'une pression convenable de vapeur d'eau. Par suite, il pourrait provoquer le déblocage de sites potentiels de germination empoisonnés par l'eau. Ceci constitue une explication plausible du fait que la vitesse de réduction « sous eau » de l'oxyde de nickel mélangé à CuO divisé est voisine de la vitesse de réduction « à sec » de l'oxyde pur. Des résultats plus complets seront présentés ultérieurement.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) W. Verhoeven et B. Delmon, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 33.
(2) J. Benson, H. Kohn et M. Boudart, *J. Catalysis*, 5, 1966, p. 307.
(3) B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 590; 1966, p. 3065.
(4) R. Frety, H. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1451.
(5) H. Charcosset, G. Dalmai, R. Frety et C. Leclercq, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 151.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des conditions de préparation de* Mn_2O_3 *sur la cinétique de dismutation en* MnO_2 *à haute réactivité électrochimique.* Note (*) de MM. **Jean Brenet**, **Henryk Purol** et **Alfred Nowacki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous apportons de nouvelles précisions sur la cinétique dismutation de Mn_2O_3 en MnO_2. Nous mettons en évidence l'influence du mode de préparation de Mn_2O_3, ce qui permet de préciser son rôle dans certains procédés connus de préparation des bioxydes à haute réactivité électrochimique et catalytique.

Dans une étude précédente (1), nous avions étudié la cinétique de dismutation de Mn_2O_3 obtenu par thermolyse d'un bioxyde à forte réactivité électrochimique.

Nous précisons maintenant l'influence du mode de préparation de Mn_2O_3 sur la cinétique de la dismutation. Pour cela nous avons repris une étude

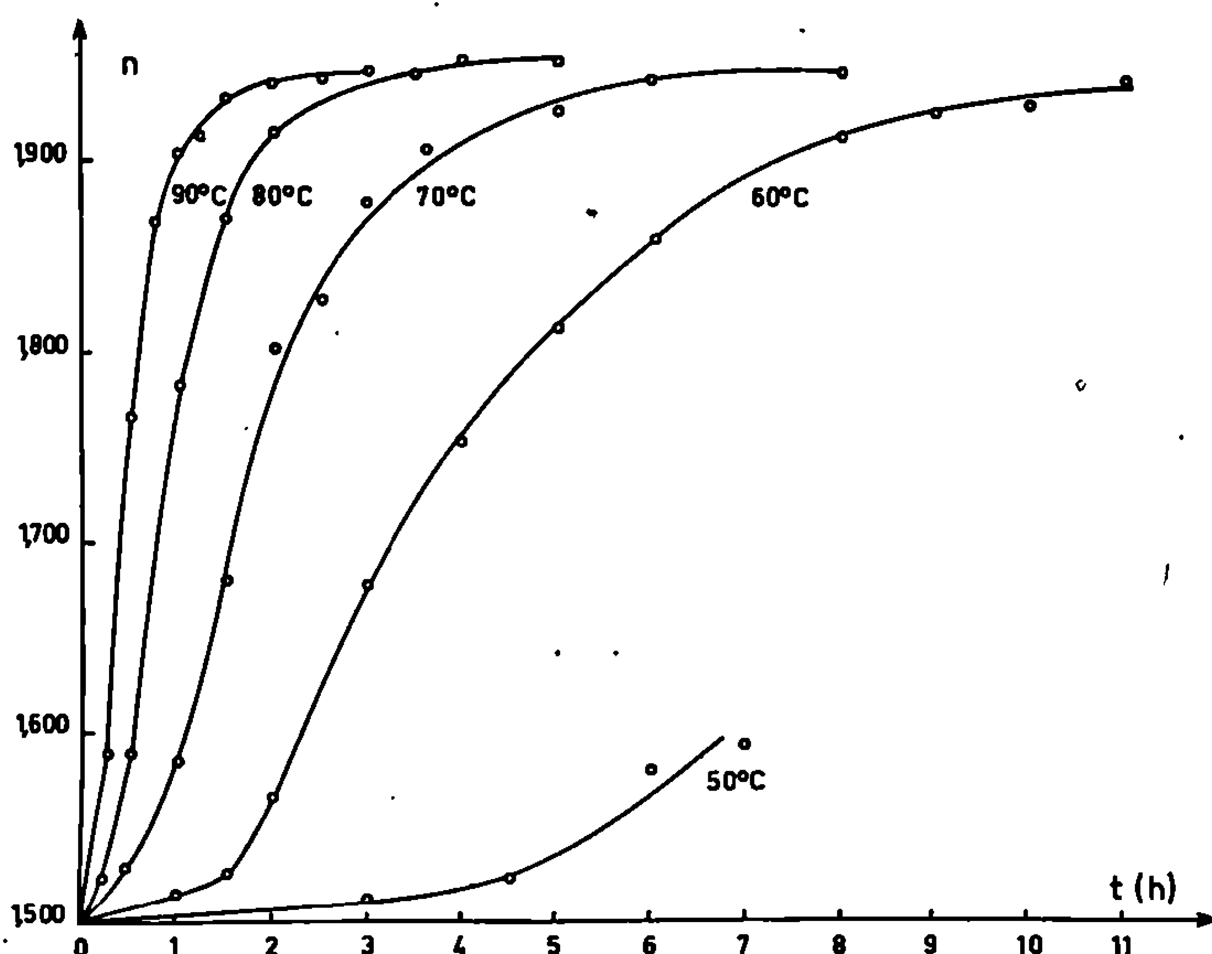


Fig. 1.

analogue à la précédente mais en réalisant la dismutation sur Mn_2O_3 obtenu par thermolyse de MnO_2 résultant lui-même de la thermolyse du nitrate de manganèse.

Comme précédemment, l'acide sulfurique utilisé était de densité 1,05 et avec un excès de 30 % par rapport à la quantité théoriquement nécessaire d'après (1) :



(1) $$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons MnSO_4 + MnO_2 + H_2O,$$

Le taux de transformation α de Mn_2O_3 en MnO_2 est défini comme précédemment (1).

Le bioxyde obtenu MnO_n avec n voisin mais inférieur à 2 donne toujours [1] une valeur limite n sensiblement indépendante de la température (*fig.* 1). La figure 2 donne le taux de transformation α [1] en fonction du temps de réaction. De plus, nous avons observé que les variations de $-\log(1-x)$ sont linéaires en fonction du temps, sauf dans la partie initiale de la réaction.

A partir de la constante de vitesse à différentes températures, nous avons déterminé aussi l'énergie d'activation de 15 kcal/mole. Comme dans la première étude [1] nous avons étudié l'influence des ions Mn^{2+}

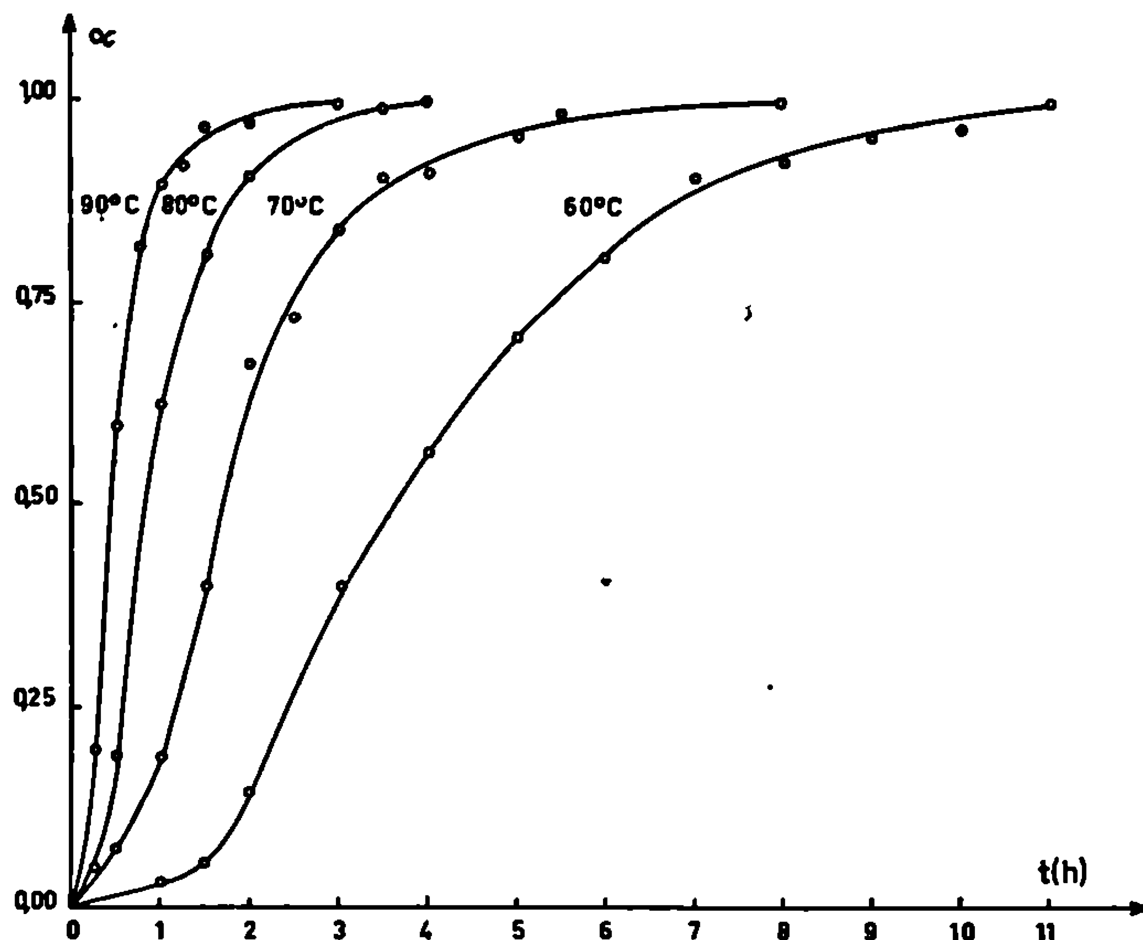


Fig. 2.

sur la cinétique. Nous avons opéré à 60°C en mettant dans la solution d'acide des excès de 25, 50 et 300 % d'ions Mn^{2+} par rapport à la quantité formée d'après (1). Nous observons une accélération par rapport à la réaction en absence d'excès préalable d'ions Mn^{2+} (courbe 1, *fig.* 3).

Nous avons pu mettre en évidence le fait nouveau que s'il y a accélération de la réaction par la présence d'ions Mn^{2+} (courbe 1, *fig.* 3), nous n'observons pas une influence très différente de l'excès d'ions tant que n est sensiblement inférieur à 1,750. Par contre, pour des valeurs de n supérieures à cette valeur, l'excès 50 % conduit à une valeur de n nettement plus élevée de l'ordre de 1,95 (courbe 3, *fig.* 3). De plus, dans le cas du très grand excès (300 %) d'ions Mn^{2+}, n ne dépasse pas 1,90. Pour l'excès plus faible (25 %) la valeur de n obtenue est du même ordre que sans excès initial (courbe 2, *fig.* 3).

Ainsi nous avons mis en évidence l'influence nette d'une teneur optimale de l'excès initial en ions Mn^{2+} sur n.

Si nous comparons une dismutation réalisée à 60°C avec le même excès 50 % en ions Mn^{2+} dans notre première étude (courbe 1, *fig.* 4) et celle réalisée dans le présent travail (courbe 2, *fig.* 4), nous avons mis en évidence une nette différence qui montre l'influence de la préparation de Mn_2O_3. En effet, dans la première étude, il y a dans une première phase autoaccélération de la réaction, puis ralentissement jusqu'à son terme final. Au contraire, dans la présente étude cette phase d'auto-accélération est extrêmement courte et la période de ralentissement est beaucoup plus longue.

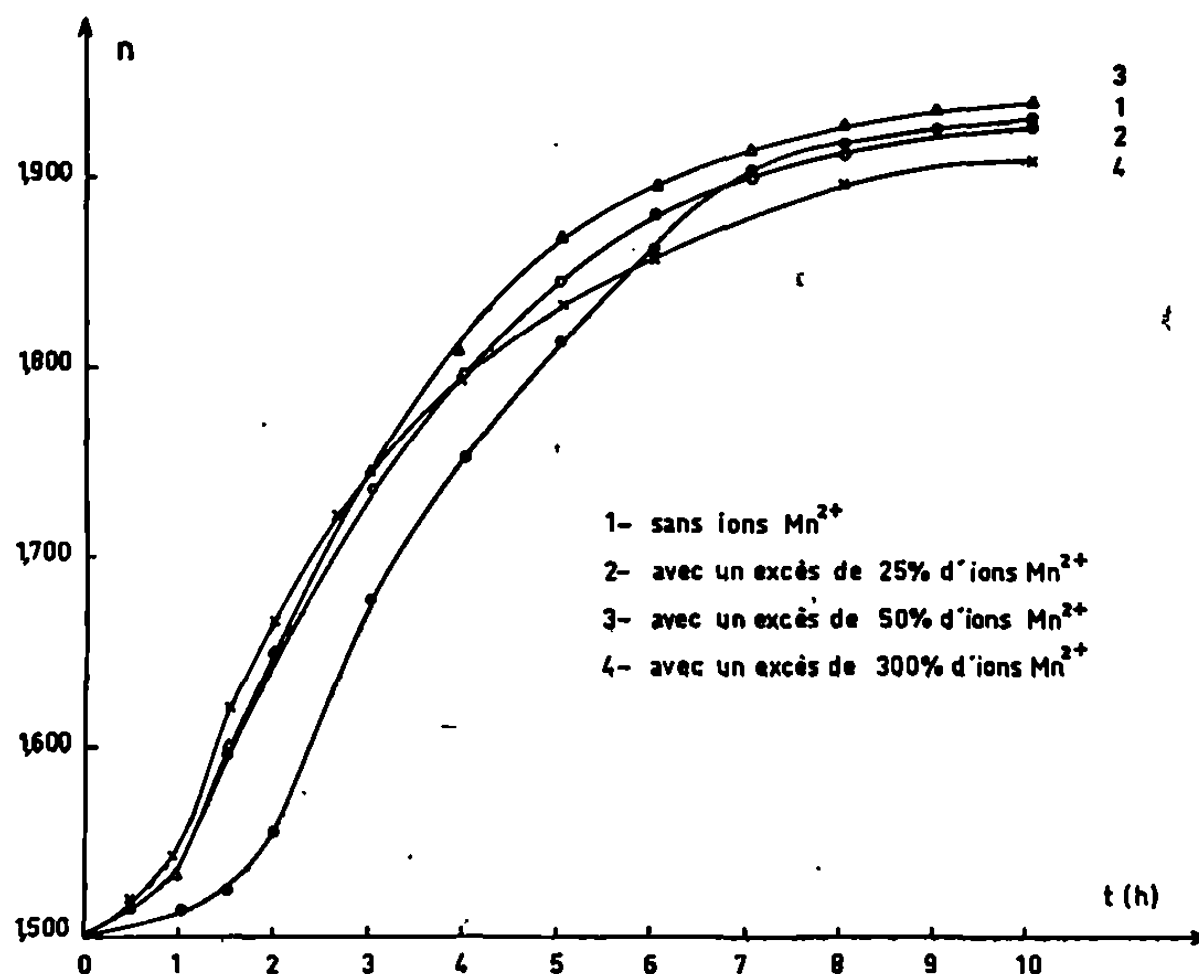


Fig. 3.

On peut interpréter ce fait en considérant qu'il y a deux processus opposés qui contribuent à la vitesse de la réaction : diminution de la masse de Mn_2O_3 au cours de la réaction qui provoque une diminution de la vitesse de la réaction et, au contraire, accroissement de concentration en ions Mn^{2+} qui tendrait à augmenter cette vitesse. La prédominance de l'un ou l'autre processus conditionne alors la cinétique globale de la réaction.

Cette double étude montre bien l'influence que peuvent exercer les conditions de préparation de l'oxyde Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 à dismuter. En particulier, ces résultats permettent de comprendre pourquoi il est même possible de réaliser des dismutations en un temps très court et à température ordinaire sur des oxydes inférieurs préparés dans des conditions telles que celles précisées dans certains procédés industriels de préparation de bioxydes de manganèse à haute réactivité électrochimique ([2]). On peut donc, semble-t-il, réaliser de tels bioxydes dans des conditions différentes,

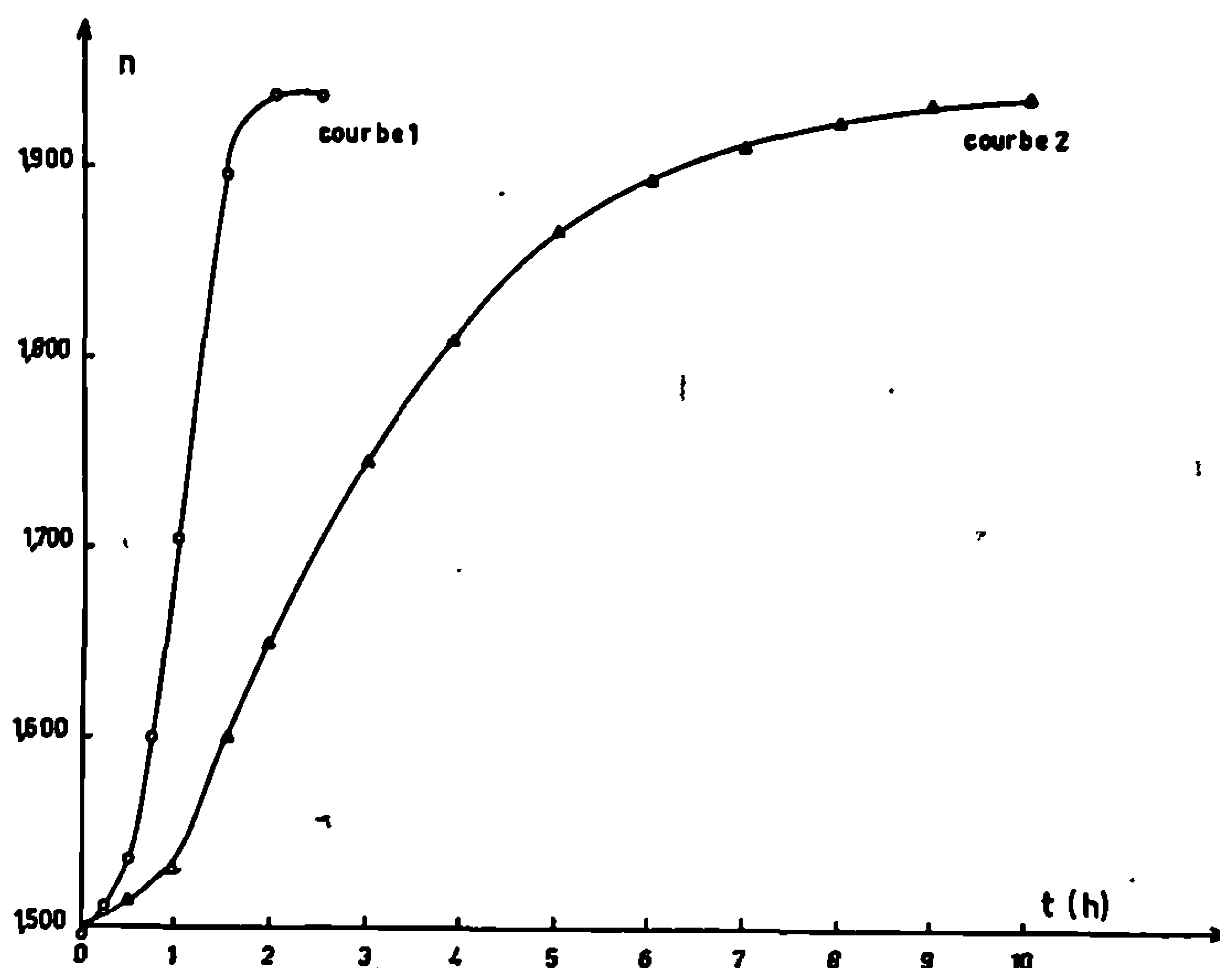


Fig. 4.

et nouvelles, qui consistent à dismuter en présence d'ions Mn^{2+}, Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 obtenus par dissociation de certains oxydes ([3]) naturels. L'origine de ces derniers doit donc conditionner la réactivité de Mn_2O_3 formé et il n'est pas exclu que d'autres impuretés présentes dans Mn_2O_3 puissent jouer un rôle analogue aux ions Mn^{2+}. Des études en cours nous permettront de préciser ce point.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

([1]) H. Purol, A. Nowacki et J. Brenet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 429.
([2]) Brevet français nº 1.306.706, 1961, Société Piles Wonder (invention J. Brenet).
([3]) J. Brenet, Pli cacheté nº 1.340, janvier 1955, Académie des Sciences de Paris (procédé dit Philodyne), non encore publié.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide,*
Institut de Chimie,
1, *rue Biaise-Pascal*, 67-*Strasbourg*, *Bas-Rhin*.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la déformation plastique du fer.* Note (*) de MM. **Philippe Vagnieux, Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Un choix optimal des paramètres intervenant dans la méthode de l'écrouissage critique a permis d'obtenir directement des éprouvettes de traction monocristallines de dimensions assez grandes. L'étude du phénomène de glissement a conduit à une explication des divergences importantes antérieurement observées.

Les études consacrées à la déformation plastique du fer monocristallin, offrent des résultats souvent contradictoires, notamment en ce qui concerne la nature de la surface de glissement. Pour certains auteurs [(1) à (5)], elle serait de nature cristallographique; pour d'autres, elle ne serait que le résultat de glissements élémentaires alternés [(6), (7)]. D'autres chercheurs enfin considèrent que le glissement est essentiellement conditionné par la distribution des contraintes imposées au cristal [(8), (9), (10)].

Ces désaccords nous ont conduits à reprendre cette étude, et nous nous sommes efforcés de dégager les causes auxquelles ils nous semblent devoir être logiquement imputés.

1. Déformation des monocristaux de fer a température ambiante. — *Préparation des monocristaux.* — Des éprouvettes de traction, de 10 mm de longueur utile et de section 2×2 mm², ont été usinées dans une tôle de fer Armco préalablement laminée à 60 %. Après avoir subi un recuit sous vide de 8 h en phase γ (950°), ces éprouvettes ont été écrouies à un taux de l'ordre de 2 %. Un recuit, de 7 à 15 jours, sous hydrogène purifié à une température avoisinant 910°, nous a permis d'obtenir de gros cristaux ainsi qu'une purification notable du matériau utilisé (11). Contrairement aux méthodes les plus usuelles, nous avons choisi un usinage préalable au recuit de recristallisation pour obtenir une éprouvette de géométrie bien définie et afin d'éviter le risque d'écrouissage superficiel au cours d'une taille ultérieure.

Les directions de l'axe de traction et de la normale à la face d'examen, déterminées par cliché Laüe en retour, sont reportées sur une projection stéréographique, l'axe étant repéré à l'intérieur du triangle [001]-[011]-[$\bar{1}$11]. Les orientations des cristaux obtenus sont visiblement distribuées de façon quelconque.

Première phase de la déformation des monocristaux à la température ambiante. — La traction a été préférée aux autres modes possibles de déformation. Elle permet en effet des observations plus facilement exploitables (lignes de glissement) et, par ailleurs, la direction $\vec{A}$ de la contrainte imposée peut être simplement repérée.

Nous avons adapté, sur une machine de déformation, un dispositif d'amarrage à deux rotules pour réduire les déformations parasites qui

interviennent après initiation du glissement. Les tractions ont été effectuées à vitesse lente (5.10^{-4} cm.mn^{-1}); chacune d'elles était fréquemment interrompue afin de réaliser des micrographies de deux faces perpendiculaires et de déterminer par cliché Laüe l'orientation correspondante.

2. Résultats. — *Direction de glissement.* — La direction $\vec{D}$ qui intervient dans la première phase du glissement est [111] sauf si l'axe $\vec{A}$ est voisin

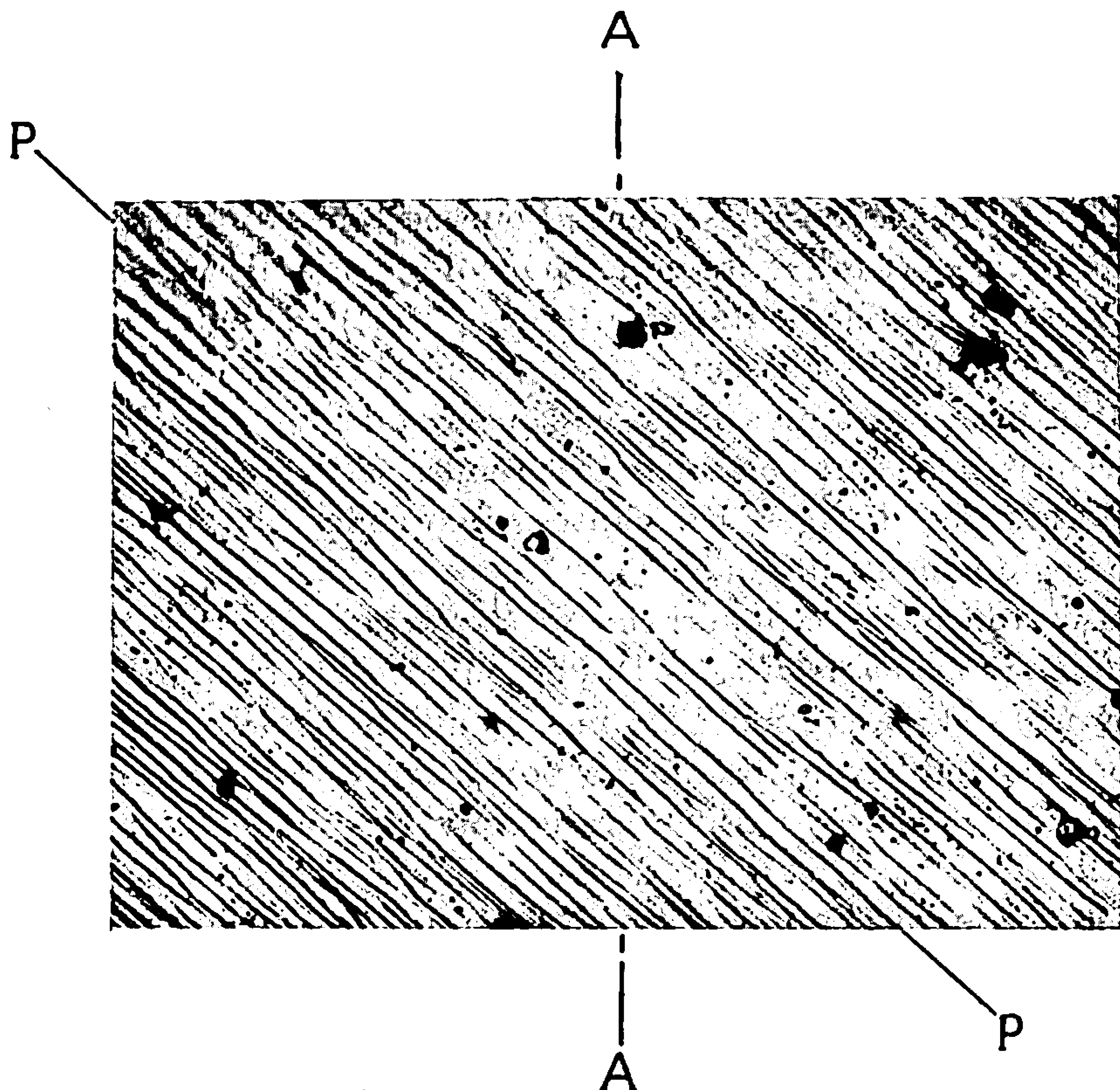


Fig. 1. — Cristal n° 4. (G × 500.)

de [001] auquel cas la direction $[\bar{1}11]$ est privilégiée. Dans la mesure où la déformation se réduit à un glissement sur une seule famille de plans parallèles, les différentes positions de $\vec{A}$ et $\vec{D}$ restent coplanaires, l'angle $\xi = (\vec{A}, \vec{D})$ vérifiant alors la relation

$$\frac{\sin\xi_0}{\sin\xi} = 1 + \varepsilon,$$

ε étant le taux d'écrouissage ([12]).

L'utilisation de diagrammes Laüe successifs donne des orientations en accord avec ce qui précède, à la précision près de cette méthode, tant que les écrouissages imposés sont suffisamment faibles pour que $\vec{A}$ reste à

l'intérieur du triangle de référence. Dès que $\vec{A}$ atteint la frontière de ce triangle, un second système de glissement est susceptible de se manifester.

Plan de glissement. — Les lignes de glissement apparaissent peu après la limite élastique ($\varepsilon = 1$ %) mais ne deviennent vraiment visibles et continues au microscope optique que pour des taux supérieurs (3 %). C'est, en général,

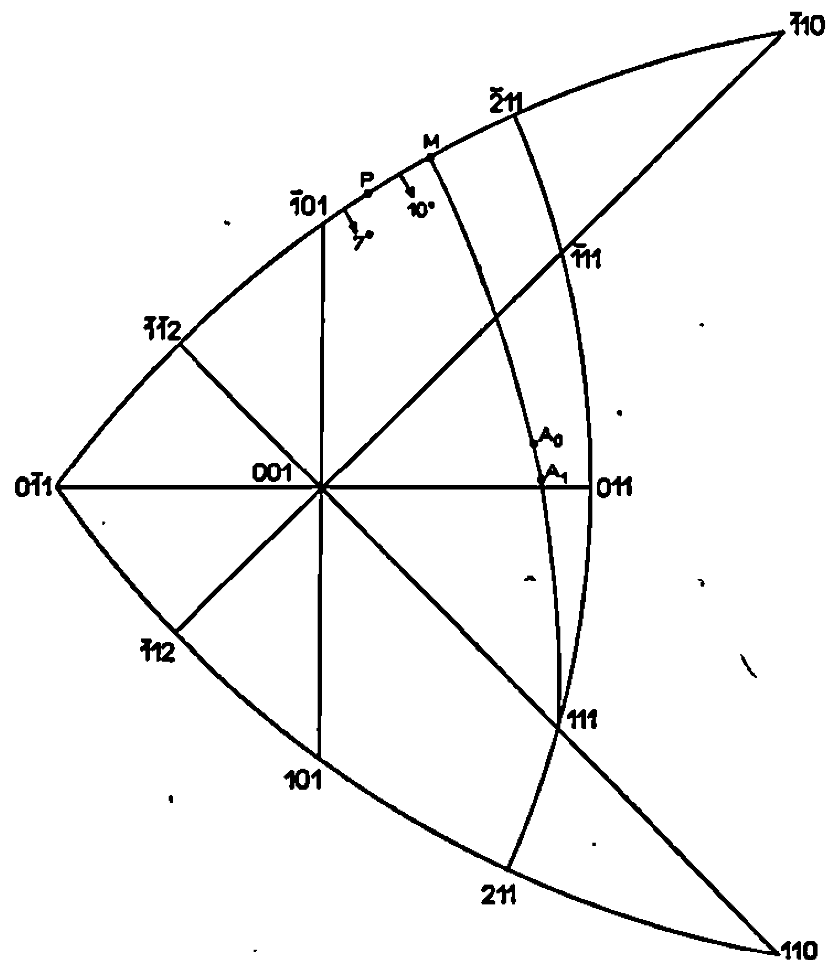


Fig. 2. — Cristal n° 3.

pour cette dernière valeur que nous avons réalisé des micrographies sur deux faces perpendiculaires de l'éprouvette. Par relevé des angles que font les lignes avec l'arête du cristal, elle-même parallèle à l'axe de traction, il est possible de déterminer, soit par le calcul, soit par dépouillement graphique à l'aide du réseau de Wulf, la position du pôle du plan de glissement.

Nous avons noté, contrairement à plusieurs résultats antérieurs [([8]), ([9])], que les lignes, non rigoureusement droites, sont suffisamment rectilignes en début de déformation, quelle que soit l'orientation de la face cristalline considérée par rapport à la direction de glissement, pour légitimer cette détermination (*fig.* 1).

Les deux méthodes conduisent à des résultats très concordants : le pôle P′ ainsi déterminé ne s'est jamais trouvé à plus de 1° de la zone [111]; on peut donc considérer que le plan de glissement effectif a son pôle P confondu avec le pied de la normale abaissée de P′ sur cette zône, l'écart angulaire entre les deux points constituant alors un élément d'appréciation de la précision du dépouillement.

Le pôle P ne se confond, en général, ni avec une direction cristallographique caractérisée par des indices de faibles valeurs numériques, ni même avec le pôle M du plan de cisaillement maximal de la zone [111]. Les éventuelles erreurs de dépouillement ne peuvent être seules responsables de ces écarts (*fig.* 2), de telles tolérances seraient par trop grandes et par ailleurs incompatibles avec la distance angulaire maximale entre le point P′ et la zone [111] indiquée plus haut.

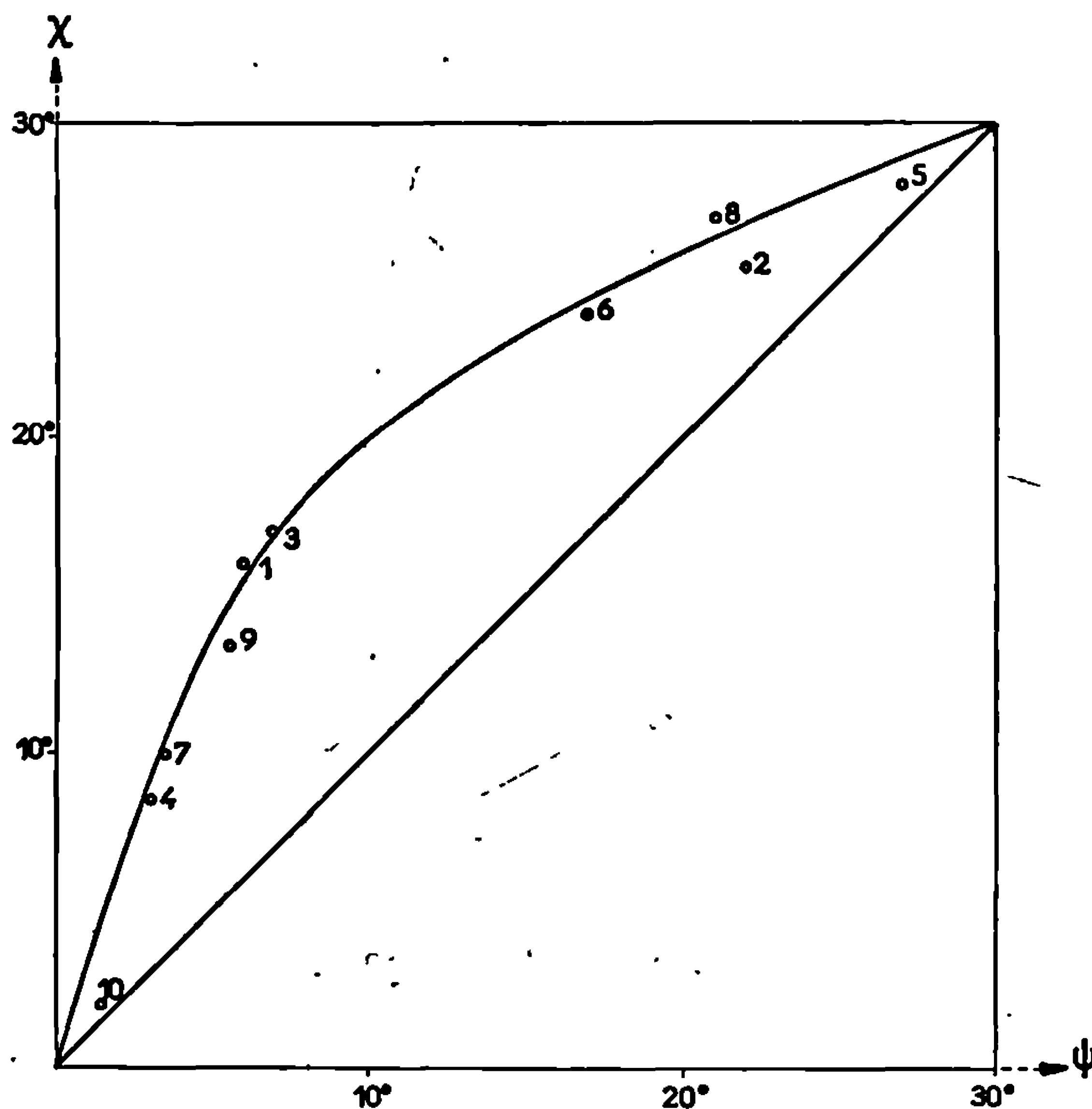


Fig. 3. — Courbe expérimentale $\chi = f(\psi)$.

La même distinction se reproduit, avec plus ou moins d'acuité, pour les autres cristaux. Le fait remarquable est que P s'écarte toujours de M en direction de $(\bar{1}01)$. Si χ désigne l'angle entre $(\bar{1}01)$ et (M), ψ l'angle entre $(\bar{1}01)$ et P, nous avons toujours observé l'inégalité $\psi < \chi$.

Variation de la cission critique pour les plans de la zone [111]. — Soit T la charge appliquée, S la section droite de l'éprouvette, τ la cission sur P et τ_0 la valeur critique,

$$\tau = \frac{T}{S} \cos\theta \cos\xi.$$

Mais comme $\cos\theta = \sin\xi \cos(\chi - \psi)$ on a aussi $\tau = T/S \sin\xi \cos\xi \cos(\chi - \psi)$. Utilisant un principe de calcul appliqué par Taylor ([13]) à l'alliage Cu-Zn, nous pouvons écrire que pour une orientation initiale donnée (ξ et χ),

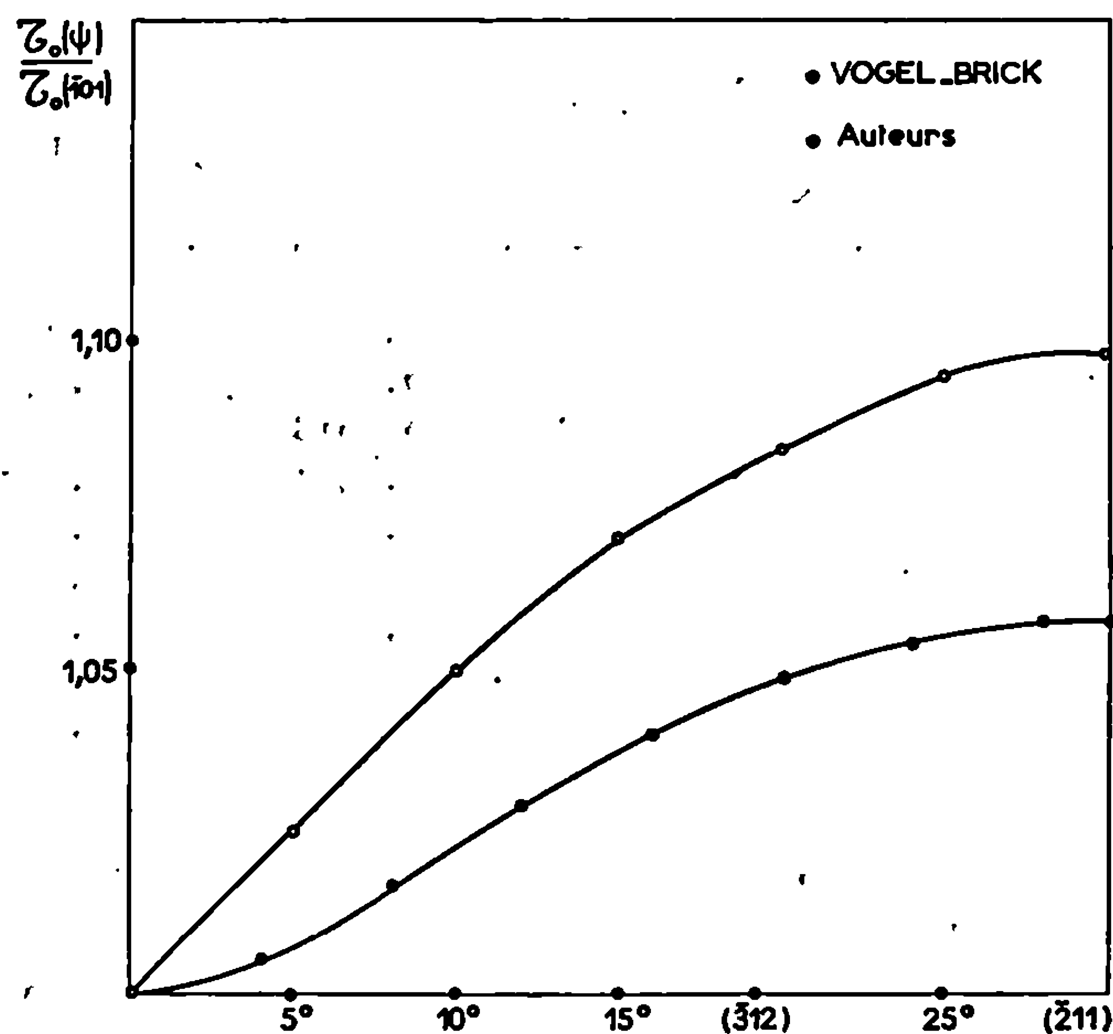


Fig. 4. — Rapport de la cission critique τ_0 d'un plan de la zone [111] à la cission critique de $(\bar{1}01)$.

la valeur de ψ correspondant au plan de glissement doit être telle que T soit minimale, la valeur critique étant fonction de ψ [13].

Comme

$$\frac{T}{S}=\frac{\tau(\psi)}{\cos(\chi-\psi)\sin\xi\cos\xi},$$

la condition $\partial T/\partial\psi = 0$ s'écrit

$$\frac{1}{\tau_0}\frac{d\tau_0}{d\psi}=\operatorname{tg}(\chi-\psi) \quad \text{soit} \quad \operatorname{Log}\frac{\tau_0}{\tau_{0(\bar{1}01)}}=\int_0^{\psi}\operatorname{tg}(\chi-\psi)\,d\psi.$$

Cette intégrale se calcule graphiquement, compte tenu de la courbe expérimentale $\chi = f(\psi)$ (*fig.* 3 et 4).

Valeurs absolues des cissions critiques. — Les valeurs absolues des cissions critiques peuvent se calculer en utilisant la relation de Schmid, compte tenu de la charge observée à la limite élastique; leurs valeurs sont consignées dans le tableau.

Ces valeurs, entachées des erreurs de précision du dispositif de mesure, ne permettent pas de retrouver la loi de faible variation le long de la zone [111] établie plus haut; tout au plus peut-on affirmer que $\tau_{0(\bar{1}01)}$ est voisin de 2,5 kg.mm^{-2} et que $\tau_{0(\bar{2}11)}$ est voisin de $1{,}06\times 2{,}5 = 2{,}65$ kg.mm^{-2}, cette dernière valeur étant compatible avec les valeurs calculées (*cf.* échantillons n°s 2, 5 et 8).

TABLEAU DES RÉSULTATS.

N° du cristal.	ξ.	ψ.	$\chi-\psi$.	$\sin\xi\cos\xi\cos(\chi-\psi)$.	$\frac{T}{S}$ (kg.mm^{-2}).	τ_0 (kg.mm^{-2}).
	°	°	°			
1.......	47.75	6	10	0,4900	5,268	2,58
2.......	52.25	22	3.50	0,4830	5,545	2,67
3.......	43.75	7	10	0,4918	5,215	2,56
4.......	47.25	3	5.50	0,4961	5,117	2,53
5.......	43	27	1	0,4986	5,285	2,63
6.......	64.50	17	7	0,3856	6,794	2,62
7.......	48.25	3,50	6.50	0,4934	5,198	2,56
8.......	66.75	21	6	0,3606	7,393	2,66
9.......	57.25	5.50	8	0,4504	5,701	2,57
10.......	42	1.50	0.50	0,4972	5,100	2,53
11.......	55.75	0	0	0,4651	5,315	2,47

CONCLUSION. — Il nous apparaît que la première phase du glissement (souvent appelée laminaire) dans le réseau de cubes à corps centré du fer α n'est pas nécessairement de nature cristallographique; cependant, il convient de noter que pour certaines valeurs de χ, l'angle ψ correspondant peut être celui d'une direction caractérisée par des indices de faibles valeurs numériques.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par certains auteurs [(8), (9), (10)].

(*) Séance du 14 octobre 1967.

(1) W. FAHRENHORST et E. SCHMID, *Z. Physik.*, 78, 1932, p. 383.
(2) C. S. BARRET, G. ANSEL et R. F. MEHL, *Transactions of American Society for Metals*, XXV, 1937, p. 702.
(3) A. J. OPINSKY et R. SMOLUCHOWSKI, *J. Appl. Phys.*, 22, n° 12, 1951, p. 1488.
(4) N. P. ALLEN, B. E. HOPKINS et J. E. MC LENNAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 234, 1956, p. 221.
(5) S. DOHI et T. YAMASHITA, *J. Se. of Hiroshima Univ.*, A, 22, 1958, p. 233.
(6) H. GOUGH, *Proc. Roy. Soc.*, A, 118, 1928, p. 498.
(7) C. ANDRADE, *Proc. Phys. Soc.*, 52, 1940, p. 1.
(8) G. I. TAYLOR et C. F. ELAM, *Proc. Roy. Soc.*, A, 112, 1926, p. 337.
(9) B. JAOUL et D. GONZALEZ, *J. Mech. Phys. Solids*, 9, 1961, p. 16.
(10) F. L. VOGEL et R. M. BRICK, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 700.
(11) L'analyse des cristaux a revélé que la teneur en carbone était inférieure à 30.10^{-6} et que celles en silicium, aluminium, molybdène, chrome et cobalt étaient respectivement inférieures à 50.10^{-6}.
(12) MARK, POLANYI et SCHMID, *Z. Physik.*, 12, 1927, p. 58.
(13) G. I. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc.*, A, 118, 1928, p. 1.

(*Centre de Recherches de Physique des Métaux,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier, Paris,* 3e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Interaction entre défauts ponctuels et atomes de magnésium dans l'aluminium irradié aux neutrons à 78°K. Influence de la concentration.* Note (*) de Mmes **Colette Dimitrov**, **Léa Minel** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'addition de concentrations croissantes de magnésium à l'aluminium pur produit, après irradiation dans les neutrons à 78°K, un accroissement de l'amplitude du stade II de restauration. Celui-ci est proportionnel à la teneur en magnésium pour les faibles concentrations ($\leq 65.10^{-6}$). Le stade III, qui existe déjà dans l'aluminium pur, augmente progressivement et l'on observe l'apparition d'un petit stade III'. En admettant que l'accroissement du stade II est dû à la libération de défauts interstitiels piégés par les atomes de magnésium au cours de l'irradiation, on peut calculer l'énergie de liaison interstitiel-atome de magnésium, soit $0,29 \pm 0,03$ eV.

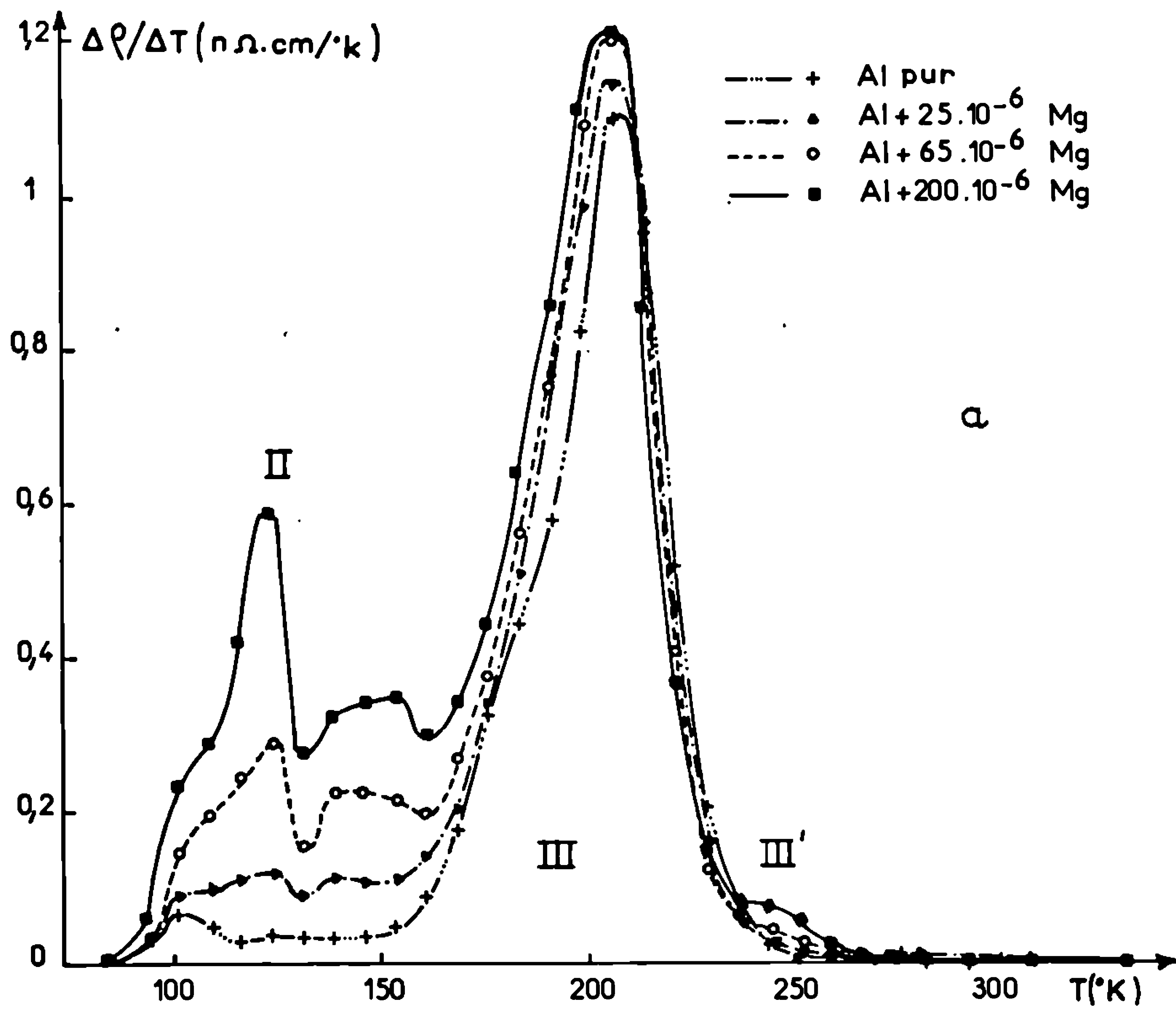
Dans une étude précédente, nous avons montré que l'excès de résistivité introduit par irradiation aux neutrons à 78°K est plus grand dans l'aluminium contenant un élément étranger que dans le métal pur [(1), (2), (3)]. Dans le cas d'une addition de magnésium, l'excès supplémentaire de résistivité s'élimine principalement entre 90 et 165°K, augmentant ainsi fortement l'amplitude du stade II de restauration. Ce comportement est caractéristique des éléments d'addition qui interagissent faiblement avec les défauts interstitiels [(3), (4)]. Dans cette Note, nous nous proposons de présenter l'influence de la concentration en magnésium sur les phénomènes de restauration observés dans l'aluminium irradié.

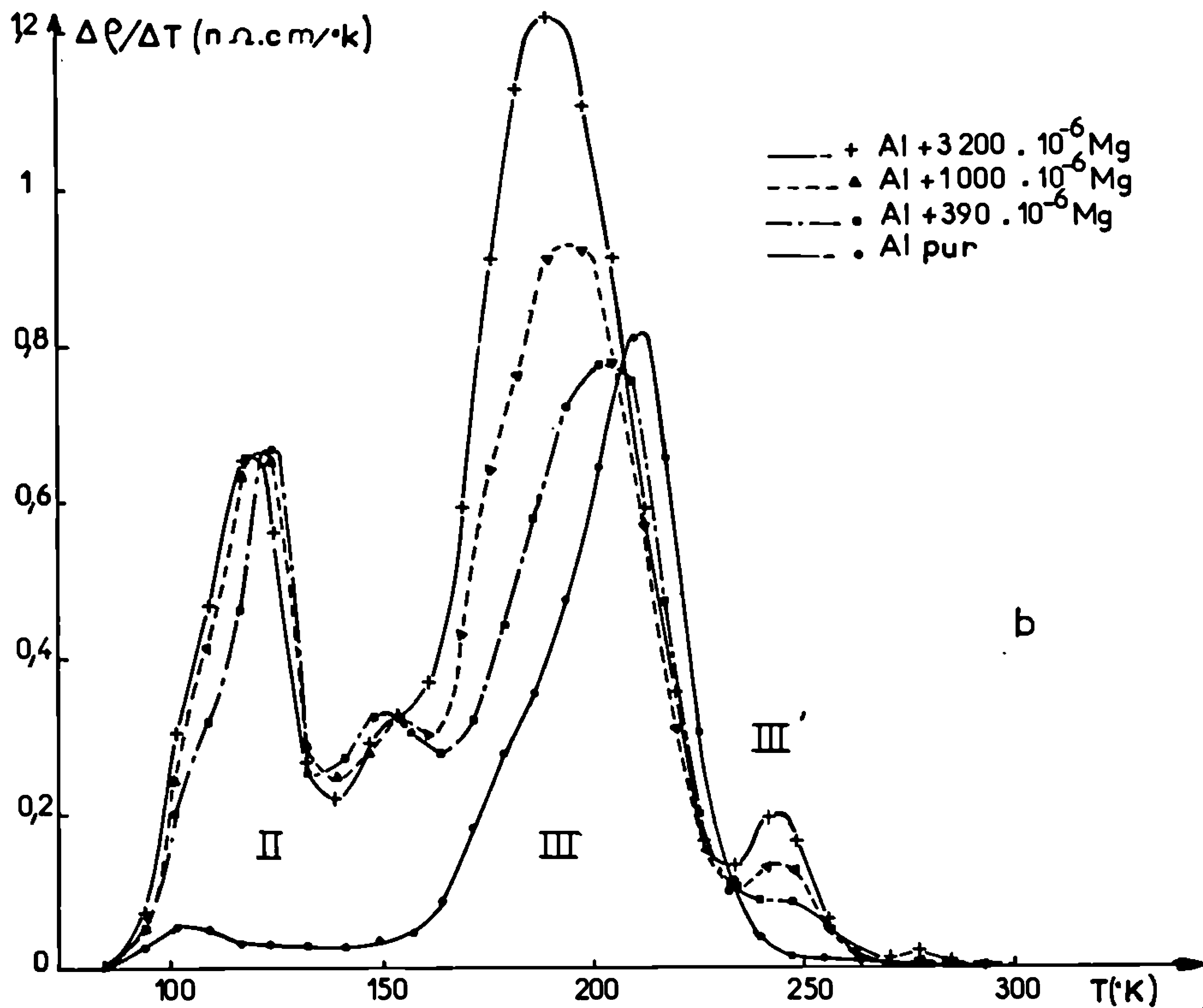
Deux séries d'alliages dilués, comprenant chacune un échantillon témoin d'aluminium très pur, ont été irradiées à 78°K, dans le flux de neutrons d'un réacteur nucléaire. Les doses d'irradiation et la concentration en magnésium des différents alliages sont précisées sur la figure. Les méthodes de préparation et de dosage des échantillons sont décrites par ailleurs (3). Nous avons suivi l'introduction et l'élimination des défauts d'irradiation à l'aide de mesures de résistivité électrique à 20,3°K.

L'excès de résistivité produit par irradiation est plus grand dans les alliages que dans le métal pur. Pour une dose donnée, cet excès croît rapidement avec la concentration de magnésium, puis l'augmentation devient plus lente pour des teneurs supérieures à 400.10^{-6}.

Les courbes différentielles de recuits isochrones de la figure mettent en évidence l'évolution des différents stades de restauration avec la teneur en magnésium. Nous discuterons successivement l'influence de cet élément d'addition sur les stades II, III et III' observés (2).

— *Stade* II (90-165°K) : Ce stade, extrêmement faible dans l'aluminium pur irradié, apparaît dès la concentration de 25.10^{-6}. Son amplitude croît linéairement avec la teneur en magnésium (lorsque celle-ci est inférieure à 65.10^{-6}), puis tend à devenir constante au-delà de 400.10^{-6},





Courbes différentielles de recuits isochrones (7,5°K, 30 mm) : (*a*) aluminium pur et alliages de concentration 25.10^{-6} à 200.10^{-6}, irradiés à la dose de $4,9.10^{17}$ n/cm²; (*b*) aluminium pur et alliages de concentration 390 à $3\ 200.10^{-6}$, irradiés à la dose de $3,6.10^{17}$ n/cm².

Il se subdivise en trois sous-stades que nous avons appelés, en partant des basses températures, II b_1, II b_2, II b_3. Le sous-stade II b_1 se présente comme un épaulement du sous-stade II b_2. Ce dernier est représenté sur les courbes différentielles par un pic aigu, dont le maximum se décale légèrement vers les basses températures pour les plus fortes concentrations. Le sous-stade II b_3 s'étale entre 130 et 165°K; dans l'alliage le plus concentré il tend à être absorbé par lé stade III qui grossit vers les basses températures.

— *Stade* III (165-230°K) : L'excès de résistivité qui s'élimine dans ce stade augmente avec les teneurs croissantes en magnésium. Le pic qui lui correspond sur les courbes différentielles s'élargit et son maximum se déplace vers les basses températures.

— *Stade* III' : Entre 230 et 300°K se développe un stade supplémentaire dont l'amplitude croît progressivement avec la teneur en magnésium.

Les énergies d'activation et les cinétiques d'élimination des défauts d'irradiation ont été déterminées précédemment pour chaque stade ([3]). Les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation sont égales à 0,32 $\pm$ 0,02 eV (sous-stade II b_1), 0,40 $\pm$ 0,02 eV (sous-stade II b_2), 0,43 $\pm$ 0,03 eV (sous-stade II b_3), 0,59 $\pm$ 0,02 eV (stade III) et 0,74 $\pm$ 0,07 eV (stade III'). L'énergie d'activation du stade III est la même que dans le métal pur.

Nous avions interprété l'effet du magnésium en admettant que le plus grand excès de résistivité mesuré dans les alliages, après irradiation, est dû à des défauts interstitiels piégés par les atomes d'impuretés. Le stade II est alors attribué au dépiégeage de ces interstitiels, interprétation qui est en accord avec le faible nombre de sauts effectués avant élimination ([4]). Dans cette hypothèse, nous avons évalué l'énergie de liaison entre un interstitiel et un atome de magnésium, en admettant qu'elle est égale à la différence entre l'énergie de dépiégeage et l'énergie de migration du défaut libre. Cette dernière valeur a été déterminée par d'autres auteurs sur des échantillons irradiés à plus basses température ([5]). Nous avons adopté comme énergie de dépiégeage celle obtenue au sous-stade II b_2, sous-stade caractérisé par une énergie d'activation constante et qui représente une fraction importante du stade II. Le calcul donne une énergie de liaison interstitiel-magnésium de 0,40 — 0,11 = 0,29 $\pm$0,03 eV.

D'autre part, la baisse de résistivité $\Delta\rho_{II}$ produite au stade II par le dépiégeage des interstitiels nous a permis d'évaluer la contribution à la résistivité d'une lacune et d'un couple interstitiel-atome de magnésium ($\rho_L + \rho_{IMg}$). En effet, on peut admettre que le dépiégeage libère un atome de magnésium et un interstitiel mobile qui se recombine avec une lacune, d'où $\Delta\rho_{II} = \rho_{IMg} + \rho_L - \rho_{Mg}$. Pour les teneurs en magnésium inférieures ou égales à 65.10^{-6}, cette baisse de résistivité est une fonction linéaire de la concentration, le coefficient de proportionnalité étant égal à

162 μΩ.cm/atome. Cette linéarité implique que tous les atomes de magnésium présents dans l'aluminium ont contribué à la formation d'un couple interstitiel-impureté au cours de l'irradiation. Le coefficient d'influence du magnésium sur la résistivité de l'aluminium : $\rho_{Mg} = 50$ μΩ.cm/atome a été déterminé expérimentalement. On en déduit

$$\rho_{IMg} + \rho_{lacune} = 162 + 50 = 212 \pm 10 \ \mu\Omega.\text{cm/atome}.$$

En ce qui concerne le stade III, les modèles théoriques proposés pour l'interpréter (migration d'un défaut lacunaire ou d'un interstitiel normal) ne permettent pas d'expliquer simplement l'augmentation de l'amplitude du stade III avec la teneur en magnésium, tandis que le stade II n'augmente plus. Il est nécessaire pour cela d'introduire des hypothèses supplémentaires.

Enfin le stade supplémentaire III′, qui croît avec la teneur en magnésium, peut être attribué à la libération de défauts mobiles au stade III qui auraient été piégés au cours de leur migration. Il est possible d'évaluer l'énergie de liaison entre ce défaut et un atome de magnésium, connaissant l'énergie de dépiégeage (énergie d'activation du stade III′) et l'énergie de migration du défaut (égale à l'énergie d'activation mesurée au stade III), soit : $0,74 - 0,59 = 0,15 \pm 0,09$ eV. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison entre une lacune et un atome de magnésium, déterminée par d'autres méthodes [(6), (7)].

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1496.
(2) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1923.
(3) C. Frois et O. Dimitrov, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 65, 1968, p. 425.
(4) C. Dimitrov-Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 304.
(5) K. Herschbach, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 554.
(6) J. I. Takamura, dans *Lattice Defects in quenched metals*, 1965, p. 540, Éd. R. M. Cotterill et coll., Academic Press, New-York et Londres.
(7) F. C. Duckworth et J. Burke, *Brit. J. Appl. Phys.*, 18, 1967, p. 1071.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,*
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Influence des contraintes normales sur les contraintes critiques de cisaillement de monocristaux.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Duranseaud**, **François Leroy** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un essai de cisaillement avec effort normal au plan sollicité a été mis au point. Cet essai, effectué sur des monocristaux d'alliage fer-silicium, nous a permis de montrer qu'une contrainte de compression normale au plan {110} reste sans influence sur l'amorçage du glissement suivant ce plan; par contre, une contrainte de traction semble avoir une influence notable, contrairement à ce que prévoit la loi de Schmid et Boas.

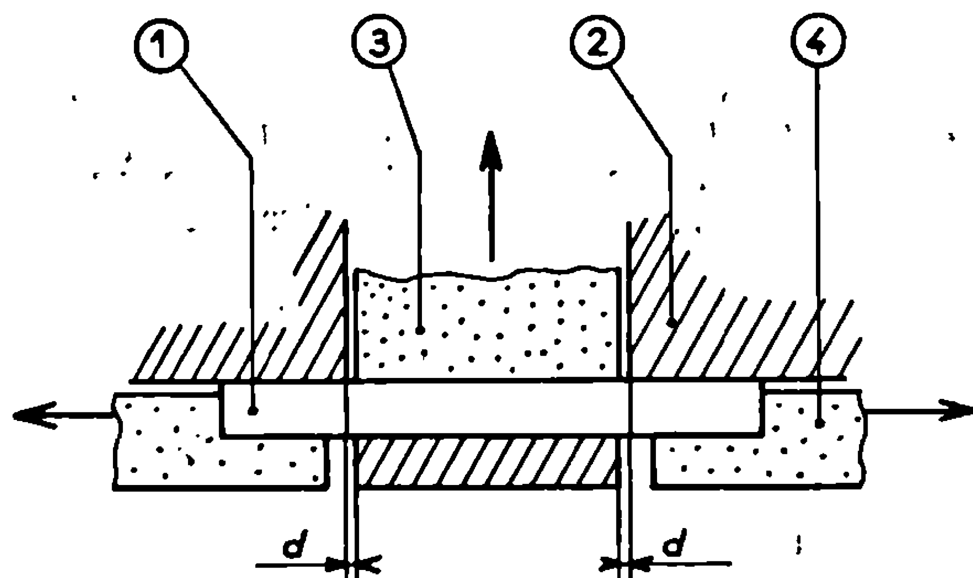
Les phénomènes élémentaires essentiels intervenant dans la déformation plastique des métaux sont le glissement et le maclage. Ces deux mécanismes prennent naissance sur des plans cristallographiques déterminés sous l'influence de contraintes suffisamment élevées. Les lois du maclage sont encore mal connues. Celle du glissement, énoncée par Schmid et Boas ([1]), précise que le glissement sur un plandéter miné intervient lorsque la cission dans ce plan atteint une valeur critique τ_0, la contrainte normale σ_n n'ayant pas d'influence. Cette loi a été vérifiée essentiellement par des essais de traction et de compression sur des monocristaux. Or, dans ces essais, la contrainte σ_n normale au plan de glissement n'est jamais nulle. Elle varie suivant l'orientation de ce plan par rapport à la direction de la force appliquée. Si, par exemple, le plan de glissement est du type {011} et si τ_{0i} désigne la valeur de la cission critique lorsque la contrainte normale σ_n est nulle, cette dernière contrainte peut varier entre $(\sqrt{6}/4)\tau_{0i}$ et $\sqrt{6}\tau_{0i}$ (en valeur absolue).

Afin de pouvoir mesurer la cission τ_0 dans un intervalle de variation plus large de la contrainte σ_n, et en particulier pour $\sigma_n = 0$, nous proposons un type d'essai mécanique biaxial, dans lequel une éprouvette monocristalline est soumise à une contrainte de traction ou de compression dans une direction donnée, tandis que dans une direction perpendiculaire se développe un effort de cisaillement croissant τ (*fig.* 1).

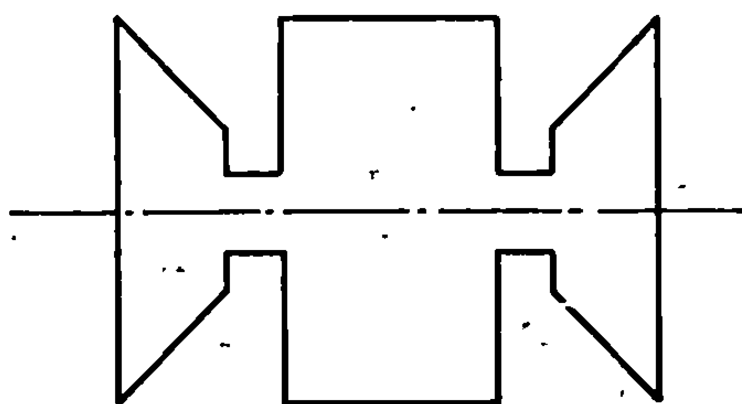
Sans entrer dans les détails de construction, nous pouvons préciser que, dans notre appareil, la partie centrale de l'éprouvette est sollicitée vers le haut, tandis que ses deux extrémités sont soumises à un effort constant (*fig.* 1). L'essai réalise donc deux cisaillements simultanés dans des plans parallèles. Les charges de cisaillement sont mesurées par la déformation d'un anneau dynamométrique et les déformations de l'éprouvette par un capteur inductif de déplacement. La précision de nos mesures de contraintes est de l'ordre de $\pm 3\,\%$.

Il est bien connu que divers phénomènes parasites limitent la précision des essais de cisaillement. Afin d'être renseignés sur la qualité de nos mesures, nous avons effectué divers tests. Nous avons, en particulier

constaté, dans une première série d'essais, que l'épaisseur des éprouvettes est, dans de larges limites, sans importance. De plus, nous avons étudié sommairement, dans le cas d'éprouvettes polycristallines en acier doux, l'influence d'une contrainte normale σ_n sur la limite élastique au cisaillement τ_0. La figure 2 représente la courbe $\tau_0 = f(\sigma_n)$. Elle est très



1_ Schéma de l'essai de cisaillement avec traction normale



2_ Forme de l'éprouvette de traction

Fig. 1. — Principe de l'essai de cisaillement avec effort normal.

voisine de l'ellipse calculée à partir du critère de von Mises [(2), (3), (4)], habituellement considéré comme valable, et selon lequel :

$$\sigma_n + 3\tau_0^2 = 3\tau_{0t}^2.$$

Le faible écart entre nos résultats et ce critère nous permet de préciser que notre appareil réalise un cisaillement pratiquement pur.

Nos premiers essais sur monocristaux ont porté sur des ferrites à 4,5 % de silicium et 10.10^{-4} % de carbone, obtenus par fusion et solidification contrôlée d'un alliage ayant une quantité totale d'impuretés métalliques voisine de 500.10^{-4} %. Seule a été étudiée jusqu'à présent la variation de la contrainte de cisaillement τ_0 sur un plan $\{011\}$ selon l'une des directions denses $\langle 111 \rangle$ qu'il contient, lorsqu'on fait varier une

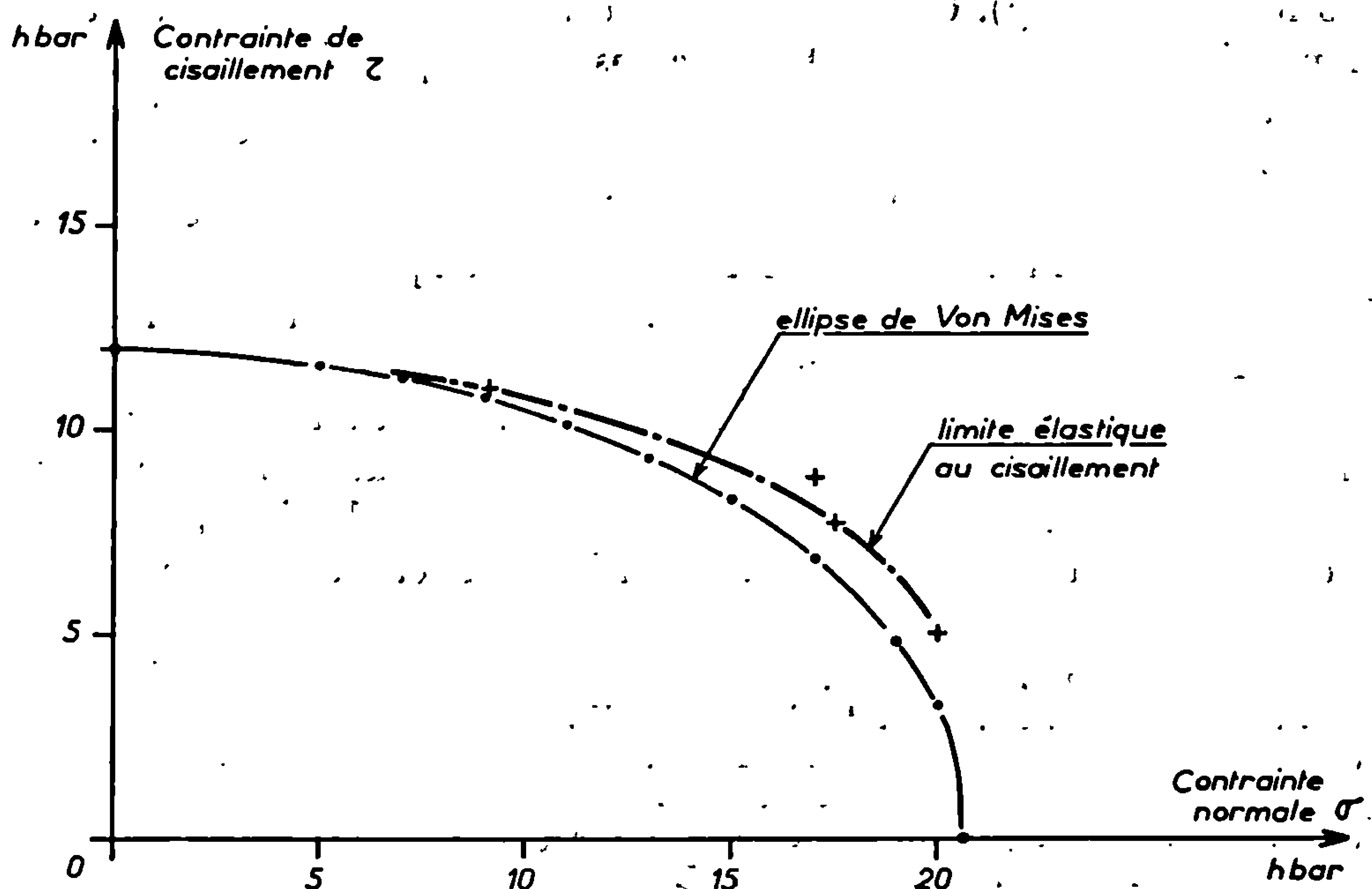


Fig. 2. — Limite élastique en fonction de la contrainte normale préappliquée.

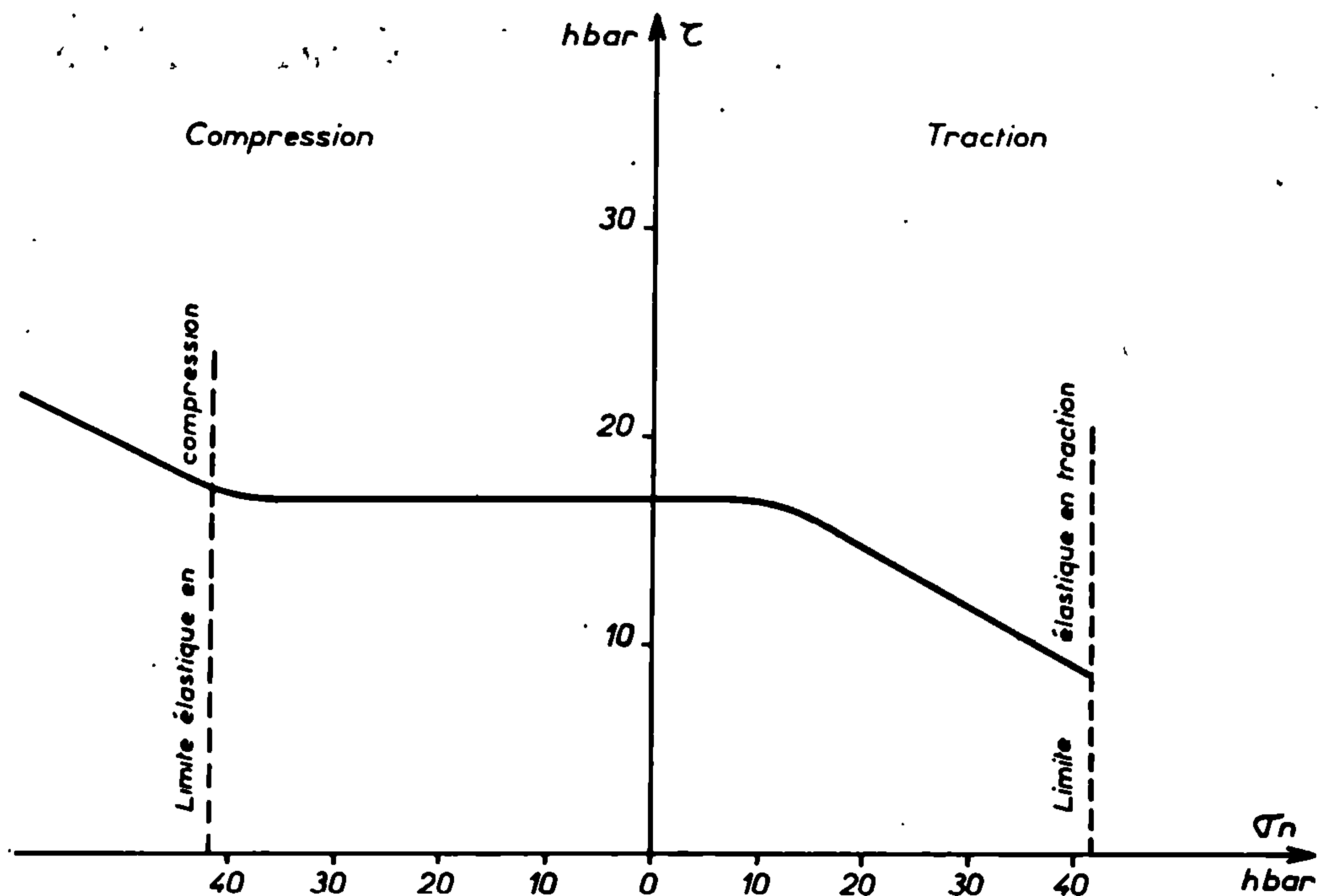


Fig. 3. — Variations de la contrainte de cisaillement critique avec la contrainte normale sur {110}.

contrainte σ_n normale à ce plan. Les résultats sont résumés sur la figure 3. Pour des contraintes de compression ou de traction relativement petites (<15 hbar), la cission τ_0 reste constante, vérifiant ainsi la loi

de Schmid et Boas [1]. Cette loi est encore vérifiée pour tous les efforts de compression qui ne provoquent pas de glissements parasites (<41,5 hbar). On constate, par contre, que pour des contraintes de traction supérieures à 15 hbar, τ_0 diminue d'une manière très sensible.

Nous poursuivons actuellement l'expérimentation afin de préciser cette dissymétrie entre l'influence des contraintes de compression et de traction. Nous allons, en particulier, compléter ces premiers résultats par l'examen des taux de consolidation pour différents efforts normaux.

Nous pensons que ce type d'essai nous permettra d'étudier, d'une manière semblable, les autres systèmes de glissement des métaux cubiques centrés (plans {112}, plans {123}) ainsi que le maclage sur le plan {112} et de préciser l'influence des contraintes normales dans chacun de ces cas.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) E. Schmid, *Proc. Int. Cong. Appl. Mech.*, Delft, 1924, p. 342.

(2) R. von Mises, *Mechanik der festen Körper im plastisch deformablen Zustand*, Nachr. Ger Win Göttingen, Math.-Physik Klasse, 1913.

(3) H. Hencky, *Z. angew. Math. Mechanik*, 4, 1924, p. 323.

(4) H. Hencky, *Z. Ver. deut. Ing.*, 69, 1925, p. 695.

(*Département de Métallurgie,*
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,* 42-*Saint-Étienne, Loire.*)

MÉTALLURGIE. — *Contribution à l'étude de certaines phases métastables du système binaire zirconium-niobium.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guerillon**, Mlle **Annick Quivy** et M. **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le but de cette Note est de préciser les modes de décomposition de la solution solide β (Zr)-β (Nb) au cours du refroidissement. Deux alliages à 10 et 14 % de niobium ont subi, après recuit d'homogénéïsation en phase β, une trempe à l'huile, soit directe, soit étagée après maintien dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$. Les constituants de trempe et leur évolution au cours de revenus à température inférieure à celle du monotectoïde, ont été étudiés par diffraction X, micrographie et microdureté.

Dans l'alliage à 10 % de niobium, ces deux trempes conduisent à la phase ω qui a été mise en évidence par Rostoker dans les alliages à base de titane ([1]) et par Robinson dans le zirconium allié ([2]). Cette phase ω trempée se caractérise par un spectre de diffraction X (*fig.* 1 *a*) aux interférences fortement élargies dont certaines se superposent à celles de la phase β. Ces coïncidences indiquent une parenté étroite entre β et ω, mais rendent délicates une analyse cristallographique précise de la phase ω et l'évaluation des quantités relatives de β et ω.

Tableau.

Comparaison des distances inter-réticulaires calculées et observées pour la phase X (alliage à 14 % de niobium trempé à l'huile après recuit de 1 h à 1200°C).

hk. l.	$d_{calc.}$ (Å).	$d_{obs.}$ (Å).
1 1 $\bar{2}$ 0	5,015	5,010
1 1 $\bar{2}$ 1	2,643	2,652
2 2 $\bar{4}$ 0	2,508	2,509
3 2 $\bar{5}$ 0	1,993	1,987
4 0 $\bar{4}$ 1	1,780	1,775
5 1 $\bar{6}$ 0	1,560	1,564
0 0 0 2	1,555	1,555
1 1 $\bar{2}$ 2	1,485	1,481
2 0 $\bar{2}$ 2	1,464	1,466
6 0 $\bar{6}$ 0	1,448	1,449
2 2 $\bar{4}$ 2	1,321	1,320
4 4 $\bar{8}$ 0	1,254	1,255
5 3 $\bar{8}$ 0	1,241	1,235

L'ensemble des interférences s'interprète sur la base d'une structure hexagonale dont les paramètres se déduisent de celui de la phase β par les relations

$$a_{\omega} = a_{\beta}\sqrt{2}, \qquad C_{\omega} = a_{\beta}\frac{\sqrt{3}}{2}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{c}{a} = 0{,}613.$$

Le mécanisme de transformation $\beta \rightarrow \omega$ proposé par Hatt et Roberts ([3]) permet de retrouver ces relations, d'établir l'orientation de ω par rapport à β et de préciser la position des atomes au sein de la maille. A l'échelle atomique, la transformation s'interprète par un déplacement de deux atomes parallèlement à l'axe $[0001]_\omega$, de la cote initiale $\pm 1/3$ à la cote $\pm [(1/2) + z]$. Si z est nul, ω relève du groupe spatial $P(6/m)\,mm$ et dans le cas contraire le groupe est $P\bar{3}m1$ [([4]), ([5])]. La superposition des raies de diffraction de ω à celles de β et une éventuelle texture ne permettent pas de comparer les intensités observées et calculées pour un nombre

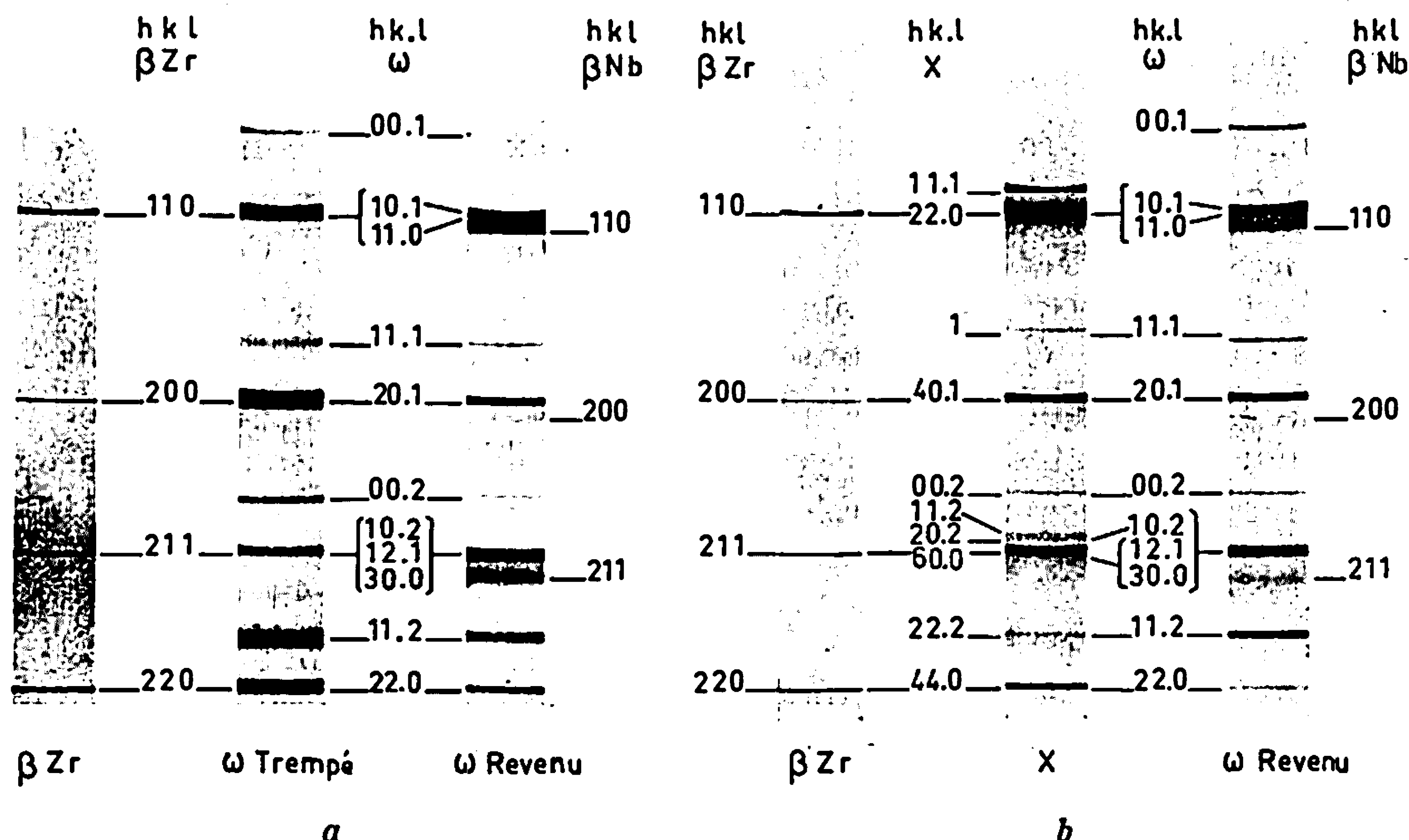


Fig. 1. — Rayonnement K_α du cuivre.
(a) Alliage Zr-10 % Nb; (b) Alliage Zr-14 % Nb.
Sur le diagramme de x la raie notée (1 —) s'indice $3\,\bar{2}5\,0$.

suffisant de raies; il n'est donc pas possible avec la technique utilisée, d'attribuer l'un ou l'autre groupe spatial à ω.

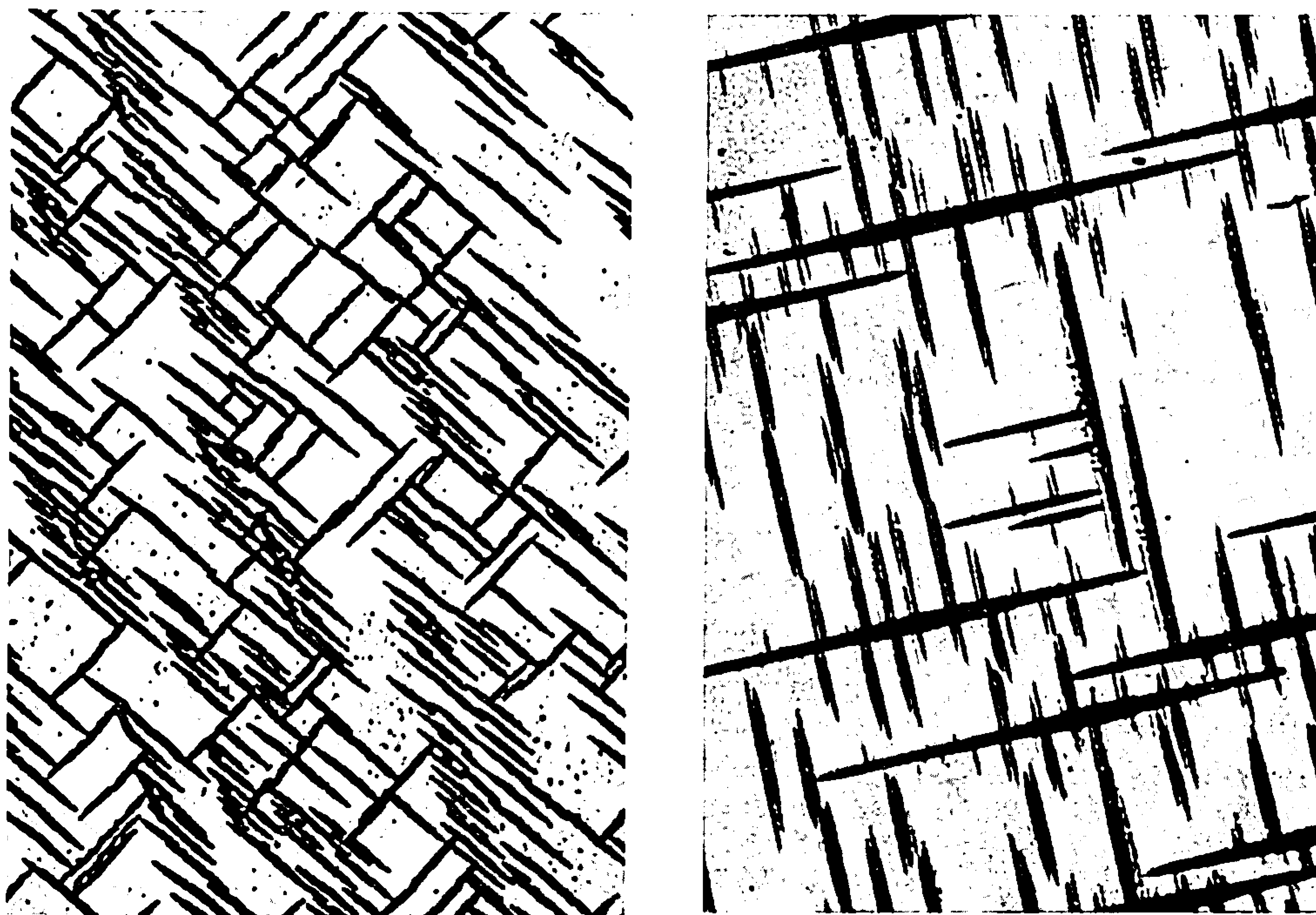
Après ces trempes, la phase β-niobium n'apparaît pas aux rayons X. Micrographiquement, la transformation $\beta \rightarrow \omega$ trempé se manifeste par la présence, au sein de la matrice β, de précipités en plaquettes (structure de Widmanstätten) (*fig.* 2 *a*).

La décomposition de l'alliage à 14 % de niobium au cours de ces trempes fait apparaître une nouvelle phase que nous appellerons X. Celle-ci se caractérise par son diagramme de diffraction X (*fig.* 1 *b*) dont les interférences s'interprètent en position sur la base d'une maille hexagonale quadruple de celle de ω trempé $a_x = 10{,}030$ Å peu différent de $2\,a_\beta \sqrt{2} = 10{,}028$ Å et $c_x = 3{,}110$ Å voisin de $a_\beta \sqrt{3}/2 = 3{,}071$ Å

(tableau). Après ces trempes la phase β-niobium n'apparaît pas aux rayons X.

Micrographiquement, la transformation β → X se traduit par l'apparition de plaquettes qui précipitent selon les plans (100) de la matrice β (*fig.* 2 *b*).

Ces plaquettes présentent le même aspect que celles qui accompagnent la transformation β → ω trempé, mais le rapprochement des diagrammes



a *b*

Fig. 2.

(*a*) Zr-Nb 10 % recuit 2 h à 1000°C et trempé à l'huile (G × 280).
(*b*) Zr-Nb 14 % recuit 1 h à 1200°C et trempé à l'huile (G × 280).

caractéristiques des phases ω et X fait apparaître des raies supplémentaires dont la plus intense est la $(11\bar{2}1)_X$. Par ailleurs, les interférences de la phase X sont fines contrairement à celles de ω trempé.

Ces phases de trempe ω et X sont métastables. Elles évoluent au cours de recuits à température inférieure à celle du monotectoïde et conduisent à la même phase « ω revenue ». Celle-ci apparaît comme une étape dans l'évolution de ces alliages vers la structure d'équilibre puisque les interférences X de la phase niobium apparaissent. En outre, cette évolution se traduit par la disparition des plaquettes de Widmanstätten et par une augmentation très sensible de la dureté Vickers sous 200 g (la dureté de l'alliage à 10 % de niobium s'élève de 330 à 400 kg/mm², tandis que celle de l'alliage à 14 % augmente de 220 à 430 kg/mm²).

La transformation ω trempé → ω revenu s'explique par le déplacement des deux atomes dans la maille hexagonale dont les paramètres changent, le rapport c/a augmentant jusqu'à la valeur 0,622. Simultanément les raies de diffraction s'affinent, certaines se dédoublent et leurs rapports d'intensité sont modifiés.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) ROSTOKER, *Trans. A. I. M. E.*, 194, 1952, p. 1205.
(2) ROBINSON, DOIG, MOTE, SCHWARTZ et FROST, *J. Metals*, 8, 1956, p. 1544.
(3) HATT et ROBERTS, *Acta Mét.*, 8, 1960, p. 575.
(4) SILCOCK, DAVIES et HARDY, *Nature*, 175, nº 4460, 1955, p. 731.
(5) BAGARYATSKII et coll., *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 105, nº 6, 1955, p. 1225.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,* 94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)*

MÉTALLURGIE. — *Sur l'influence des atomes d'azote interstitiels libres lors de la fissuration sous contrainte du fer dans une solution aqueuse de nitrates.* Note (*) de MM. **Gilbert Monnier**, **Pierre Gobin** et **Henri Mazille**, transmise par M. Marcel Prettre.

La teneur en atomes d'azote interstitiels libres (0,0001-0,0300 % en poids) d'échantillons de fer pur (fil de 0,75 mm de diamètre) est contrôlée par traitement à différentes températures en présence de la phase gazeuse convenable. Les mesures sont faites par frottement interne. Aux teneurs élevées en atomes d'azote interstitiels libres correspondent des temps avant rupture courts. La contrainte est choisie égale à 80 % de la limite élastique. Le milieu fissurant est une solution aqueuse bouillante de nitrates.

Le mécanisme de la fissuration intergranulaire sous contrainte des aciers à faible teneur en carbone (0,025 %) en présence d'une solution aqueuse de nitrates est l'objet de controverses.

Waber [1] invoque la présence de nitrure de fer dans les joints de grains, Parkins [2] celle de carbure de fer, Uhlig et Long [3], Long et Lockington [4] associent la fissuration à la présence d'atomes interstitiels d'azote ou de carbone au voisinage des joints de grains. Tout récemment Flis et Scully [5] n'ont pas réussi à mettre en évidence par microscopie électronique la présence de carbure ou de nitrure de fer dans les joints de grains d'échantillons sensibles à la fissuration.

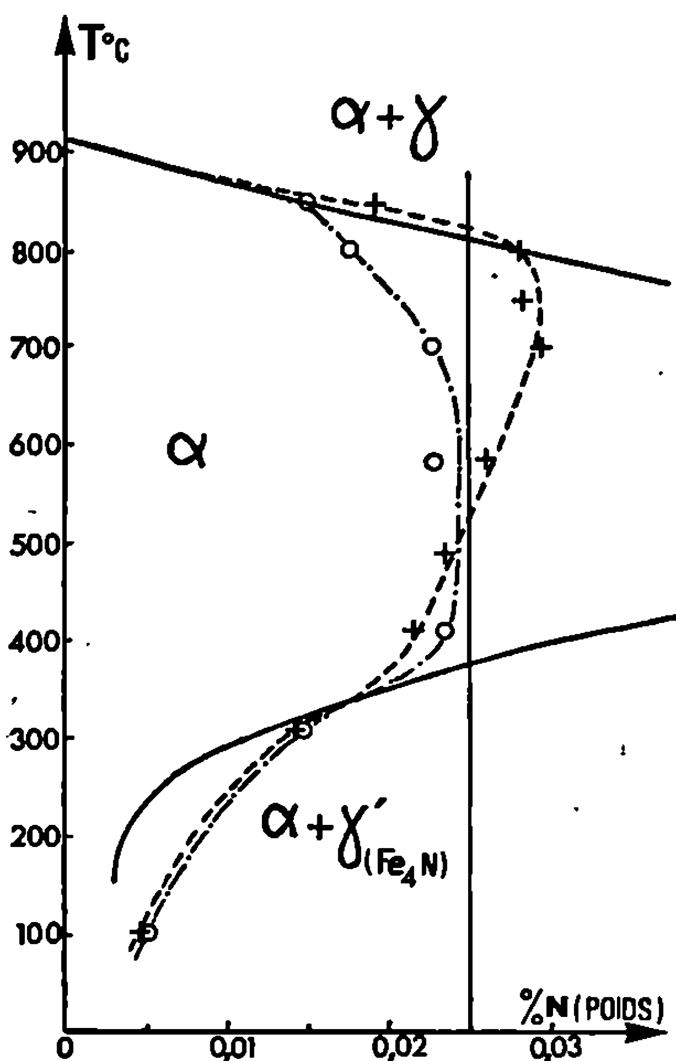
Nous nous proposons d'étudier l'influence des atomes d'azote interstitiels. Nous partons d'un barreau de fer de haute pureté B.I.S.R.A. 0,018 % poids C; 0,002 N; 0,005 O; 0,002 P; 0,002 Si; 0,001 Mn; 0,003 Cr; 0,0002 S que nous transformons par tréfilage en un fil de 0,75 mm de diamètre. La teneur en atomes interstitiels libres est déterminée par frottement interne, au moyen d'un pendule de torsion du type Kê [[6], [7]]; fil échantillon longueur : 100 mm; disque d'inertie et miroir concave mis en oscillations libres par un jeu de bobines et d'aimants; amplitude maximale totale des déformations relatives inférieure à 4.10^{-5}. L'amortissement interne δ est mesuré avec un décrémentmètre automatique : le fond continu est réduit en plaçant l'ensemble du système pendulaire sous vide (10^{-2} torr) et en soumettant l'échantillon à l'action d'un champ magnétique longitudinal de 16 000 A/m. Au pic de Snoek nous avons N % poids $= 0{,}41\ \delta_{max}$ [6].

Les courbes de traction effort-déformation sont obtenues à l'aide d'une machine Instron type T. M.; fil échantillon, $l = 50$ mm; vitesse de déformation : $1{,}6.10^{-3}\ s^{-1}$.

Les essais de corrosion sont effectués sur un fil traversant un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le fil, par un système de levier, est soumis à une charge égale à 80 % de la limite élastique à 0,2 %. Un relais

couplé avec un compteur horaire détermine le temps écoulé avant rupture. La solution aqueuse bouillante (250 ml, 109°C) de nitrates [$Ca(NO_3)_2 . 4 H_2O$, 60 %; NH_4NO_3, 3 %; H_2O, 37 %] est au contact du fil sur une longueur de 40 mm.

Les fils (longueur 250 mm) placés dans un four en position verticale sont débarrassés des atomes carbone et azote restants par action de la phase gazeuse (H_2, 83 %; H_2O, 17 % en volume à 730°C pendant 80 h, puis chargés en azote (N = 0,025 %) par mise en équilibre avec la phase



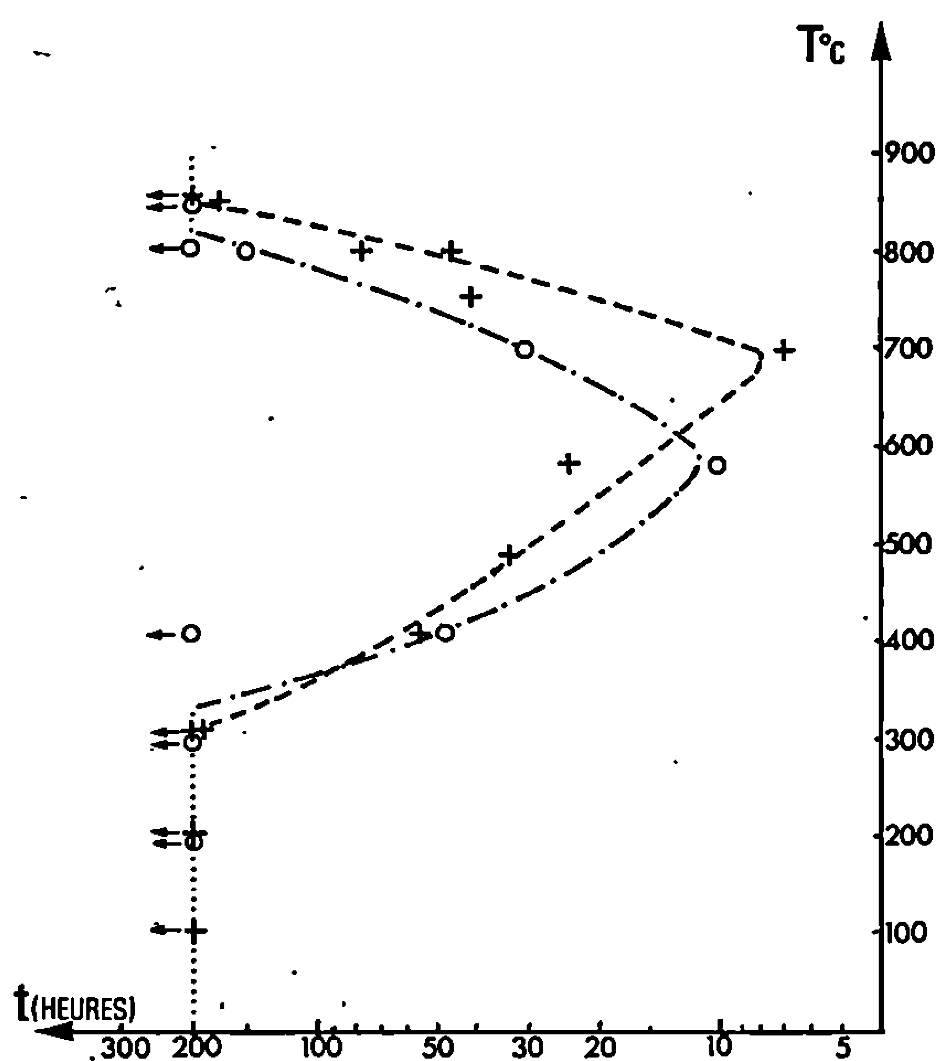


Fig. 1.   Fig. 2.

Fig. 1. — Diagramme de solubilité de l'azote dans le fer [d'après ([8])].
Concentration en atomes d'azote interstitiels libres
en fonction de la température de traitement (durée du traitement : 30 mn) :
- - - - - - sous atmosphère d'azote purifié;
—·—·—· sous atmosphère d'argon faiblement hydrogéné.

Fig. 2. — Temps avant rupture en fonction de la température de traitement.

gazeuse (N_2, 98,5 %; H_2, 1,5 %) à 940°C pendant 20 h et enfin trempés à l'eau. Un recuit de 30 mn à différentes températures sous azote (N_2, 100 %) ou sous un mélange argon-hydrogène (A, 98 %; H_2, 2 %) permet de faire varier la teneur en atomes d'azote interstitiels. Ces teneurs sont stabilisées par trempe à l'eau et conservation à la température de l'air liquide. Toutes les phases gazeuses sont soigneusement purifiées. Avant tout essai de corrosion, les fils sont décapés chimiquement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl 0,6 M; température : 95°C, durée : 1 mn.

Résultats. — 1. Les fils purifiés par la phase gazeuse H_2, H_2O sont exempts de carbone et d'azote : absence de pic de Snoek ($N < 0,0001$ %; $C < 0,0001$ %). Les courbes de traction ne présentent pas de décrochement

à la limite élastique. Les fils résistent à la fissuration sous contrainte même pour des temps supérieurs à 500 h.

2. Les fils chargés en azote (N = 0,025 %) donnent lors de l'essai de frottement interne un pic de Snoek. La courbe de traction présente un décrochement à la limite élastique. Ces fils sont sensibles à la fissuration intergranulaire sous contrainte (temps moyen avant rupture 72 h).

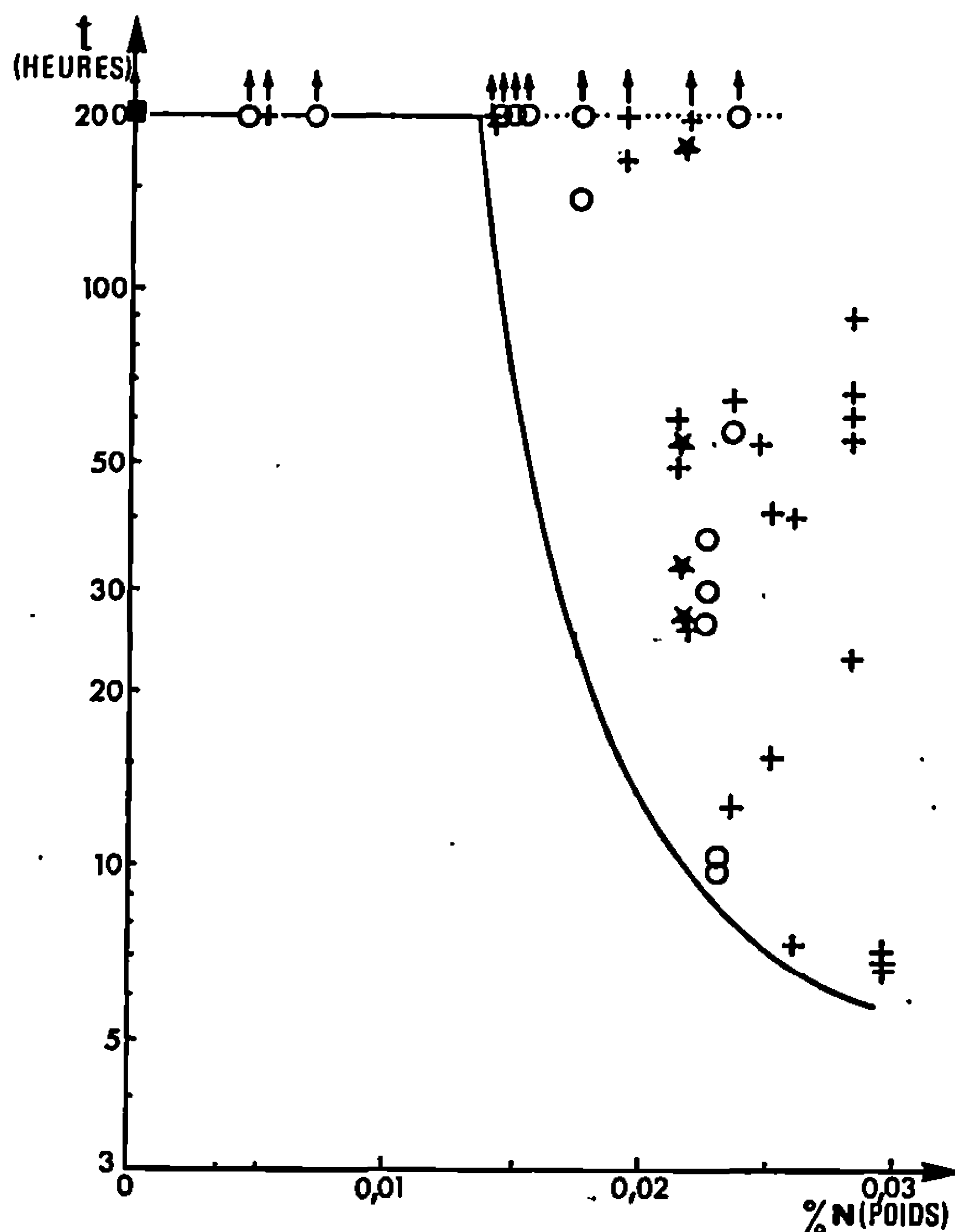


Fig. 3. — Temps avant rupture en fonction de la concentration en atomes d'azote interstitiels libres.

■ fils purifiés, ★ fils (N = 0,025 %) trempés de 940°C;
+ fils trempés puis traités 30 mn sous azote purifié;
○ fils trempés puis traités 30 mn sous mélange argon-hydrogène.

3. Le traitement de recuit de 30 mn modifie la concentration en atomes d'azote interstitiels (*fig.* 1) et le temps de rupture moyen (*fig.* 2). Ces valeurs sont fonction de la température de recuit et de la nature de la phase gazeuse. La fissuration reste intergranulaire. Pour des concentrations en atomes d'azote interstitiels libres inférieures à 0,014 % et pour des temps inférieurs à 200 h on n'observe pas de rupture (*fig.* 3). La limite élastique et par suite la charge appliquée varient régulièrement avec la température de traitement. Pour l'ensemble des essais réalisés, le temps avant rupture n'est pas une fonction simple de la charge appliquée.

Interprétation des résultats. — Nous retrouvons (*fig.* 1) pour certaines températures le diagramme de solubilité de l'azote dans le fer α [8]. Au-dessous de 330°C la durée du revenu (30 mn) est insuffisante pour une

remise en équilibre [8]. Au-dessus de 550°C nous retrouvons les effets de dénitruration superficielle provoqués par des traitements en atmosphère gazeuse faiblement hydrogénée ou au contraire l'augmentation de la quantité d'atomes interstitiels en atmosphère d'azote purifié signalés et interprétés par Hugues [7]. De 550 à 700°C nous avons un déplacement du maximum de concentration en atomes d'azote interstitiels libres, déplacement que l'on retrouve sur la figure 2. A une concentration plus élevée en atomes interstitiels correspond un temps avant rupture plus bref.

La fissuration dans tous les cas est intergranulaire. Si l'on admet que la concentration en atomes d'azote en solution solide au voisinage des joints de grains est fonction de la concentration en atomes d'azote interstitiels libres à l'intérieur du grain, l'hypothèse de Uhlig et Long est vérifiée expérimentalement et le rôle important joué par les atomes d'azote en solution solide et non pas précipités sous forme de nitrure est confirmé.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) J. T. Waber, H. J. Mc Donald et B. Longtin, *Corrosion and Material Proiect.*, 4, 1946, p. 13.
(2) R. N. Parkins, *J. I. S. I.*, 172, 1952, p. 149-162.
(3) H. H. Uhlig et L. M. Long, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 964-967.
(4) L. M. Long et N. A. Lockington, *Corrosion Science*, 7, 1967, p. 447-453.
(5) J. Flis et J. C. Scully, *Corrosion Science*, 8, 1968, p. 235-244.
(6) P. M. Robinson, *J. Australian Inst. Metals*, 6, 1961, p. 217-226.
(7) I. F. Hugues, *Thèse*, Londres, 1965.
(8) R. Rawlings et D. Tambini, *J. I. S. I.*, 184, 1956, p. 302-308.

(Laboratoires de Sciences des Matériaux et de Physique du Métal, Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Anomalies présentées par la dissociation thermique, sous faible pression de vapeur d'eau, du sulfate de cuivre pentahydraté.* Note (*) de M. **Michel Lallemant** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Lorsqu'un échantillon pulvérulent de sulfate de cuivre pentahydraté est dissocié thermiquement sous une pression de vapeur d'eau inférieure à 10 torr, le changement de structure cristalline et l'élimination de l'eau ne sont pas des phénomènes simultanés.

Cette étude est effectuée en appliquant trois méthodes expérimentales (diffraction des rayons X, A. T. D., manométrie) à un échantillon unique de ce sel.

L'influence de la pression de vapeur d'eau sur le déroulement de la thermolyse d'un sel hydraté peut se manifester, soit par une modification dans la succession des phases observées ([1]), soit par un changement de mécanisme au cours du passage d'une phase à une autre, moins hydratée. Ce dernier cas est illustré par l'étude de la dissociation du sulfate de cuivre pentahydraté.

Nous avons précisé le processus de déshydratation de ce sel suivant la pression de vapeur d'eau établie, en appliquant simultanément à un échantillon pulvérulent unique les trois méthodes associées suivantes : diffraction des rayons X, A. T. D. et manométrie [([3]), ([4])].

Lorsque la pression est inférieure à 10 torr environ, l'élimination de l'eau du cristal n'a pas lieu en même temps que s'opère le changement de structure. Ce phénomène est observé au cours des deux premières étapes de la déshydratation du pentahydrate. La figure 1 qui illustre ces constatations montre les enregistrements fournis par l'application des méthodes précitées lorsque l'échantillon est soumis à une pression de vapeur d'eau de 5 torr. Deux pics enthalpiques notés p_1 et p_2 apparaissent à 45°C. Aucune modification de la position des raies caractérisant le pentahydrate n'est observée durant le développement du pic p_1. Cet effet thermique est donc dû uniquement à l'évaporation des deux premières molécules d'eau du sulfate, comme le montre la diminution du pas des dents de scie de l'enregistrement manométrique. Ce n'est que lorsque la quasi-totalité de cette quantité d'eau a quitté le réseau cristallin que l'on remarque la disparition du groupe de raies caractéristiques de la structure du pentahydrate, enregistrées entre 8 et 10°θ et l'apparition de celles relatives au trihydrate dans ce domaine angulaire.

La modification structurale qui succède à la perte d'eau a toutefois lieu à la même température que celle où s'effectue la déshydratation.

C'est ce que nous avons vérifié en maintenant ce paramètre constant dès le début du premier effet thermique (courbe *a*, *fig.* 1). Un phénomène tout à fait identique est observé au cours de la seconde étape de la déshydratation, la structure du monohydrate n'apparaissant qu'après l'élimi-

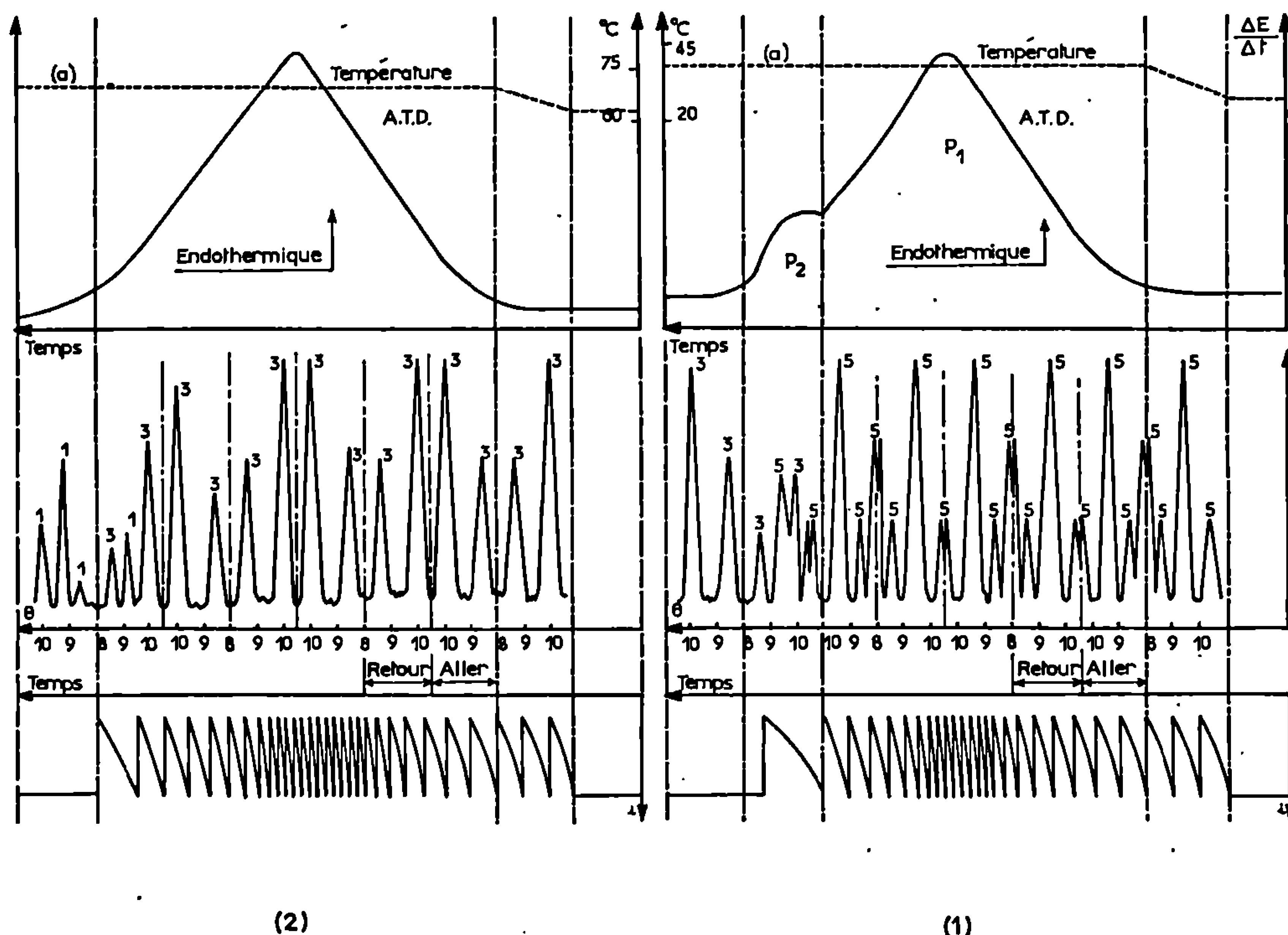


Fig. 1. — Enregistrements synchronisés de la température (*a*), de la courbe d'A. T. D., du diffractomètre-balayage et de la manométrie.

Expérience réalisée sous une pression de 5 torr.

(1) Phénomènes relatifs à la transformation



$CuSO_4, 5H_2O \rightarrow CuSO_4, 3H_2O + 2H_2O_g$.

(2) Phénomènes relatifs à la transformation



$CuSO_4, 3H_2O \rightarrow CuSO_4, H_2O + 2H_2O_g$.

Les raies de diffraction des rayons X sont notées 5, 3, 1, ce qui correspond au degré d'hydratation du sel qu'elles caractérisent.

nation de l'eau. Il convient de noter que parmi les nombreuses expériences effectuées sous une pression de vapeur d'eau inférieure à 10 torr, un certain nombre d'entre elles ont révélé un processus plus inattendu encore que le précédent et qui est illustré par la figure 2. Après l'apparition d'un premier pic enthalpique dû essentiellement comme précédemment, à l'évaporation de l'eau, la transformation structurale s'effectue mais aboutit non plus au tri mais au monohydrate alors que l'élimination de l'eau qui correspond à la réaction $CuSO_4, 3H_2O \rightarrow CuSO_4, H_2O + 2H_2O_g$, ne

s'est pas produite et a lieu normalement vers 72°C, sans être accompagnée d'aucune transformation structurale. Il est à noter que contrairement à ce qui fut déjà signalé ([3]), aucune amorphisation du produit n'a été observée dans les conditions où nous avons opéré.

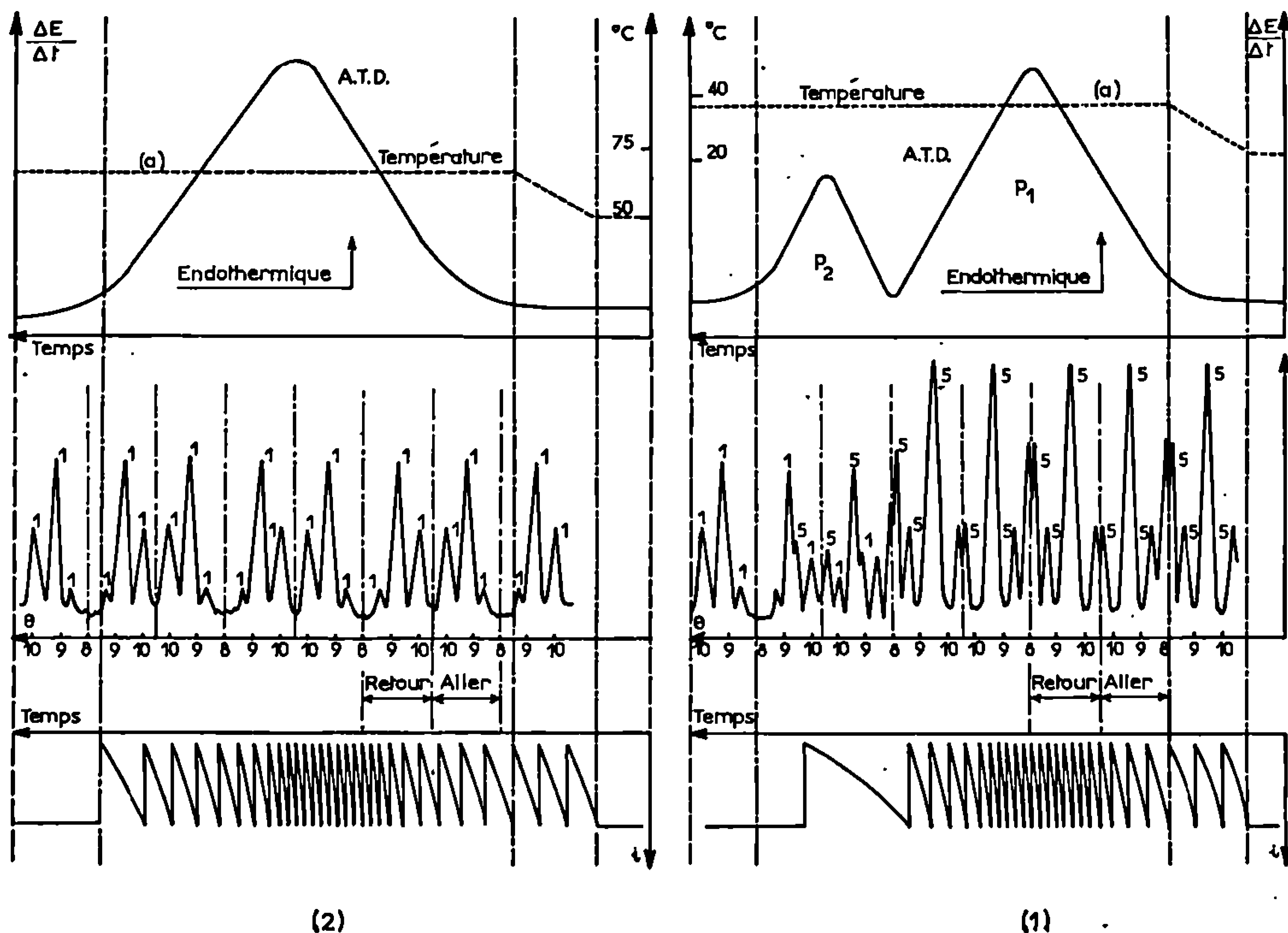


Fig. 2. — Mêmes enregistrements que ceux de la figure 1.

Expérience réalisée sous une pression de 5 torr.

(1) On observe durant la première étape de la déshydratation le passage de la structure du sulfate pentahydraté au monohydrate.

(2) La seconde étape de la déshydratation a lieu sans provoquer de modification cristalline.

Ces deux séries de résultats, bien que divergents sur certains points, mettent en évidence le fait que pour chacune des deux premières étapes de la déshydratation, la modification de la composition chimique du sel et son changement de structure ne sont pas simultanés.

Il n'en est plus de même si, appliquant le même programme de température et utilisant des échantillons de même granulométrie et de même souche que précédemment, on opère à des pressions de vapeur d'eau supérieures à environ 10 torr. La figure 3 montre que dans ce cas, un seul pic enthalpique accompagne chacune des déshydratations étudiées. Ce pic coïncide parfaitement, non seulement avec l'élimination de l'eau, mais

également avec la modification structurale qui s'effectue progressivement pendant toute la durée de l'effet thermique.

Le fait que la modification de la structure cristalline s'effectue parallèlement à l'élimination de l'eau, est caractéristique de la progression

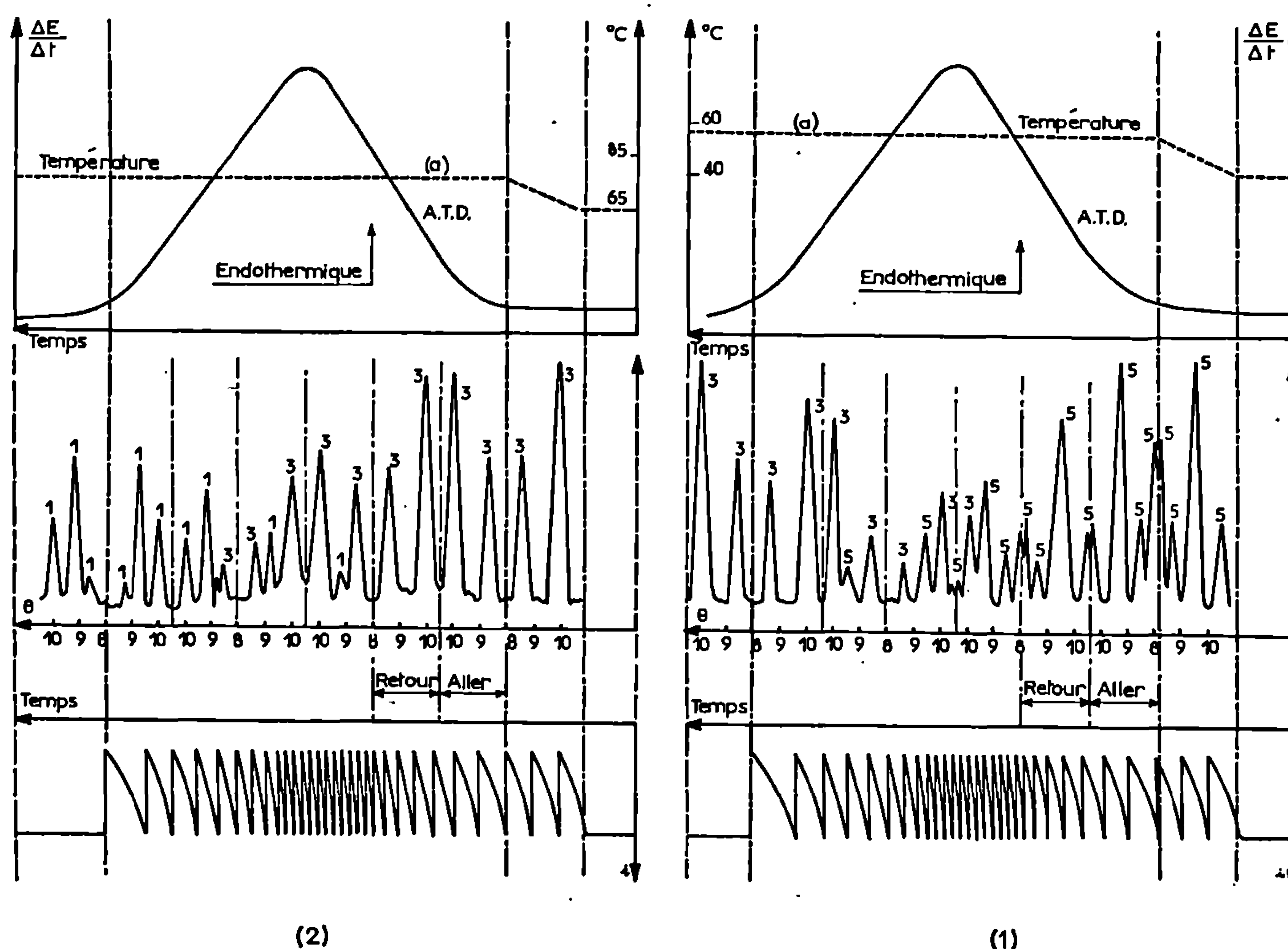
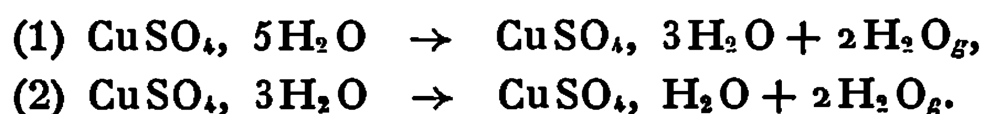


Fig. 3. — Enregistrements relatifs aux deux premières étapes de la déshydratation du sulfate pentahydraté sous une pression de vapeur d'eau de 25 torr.

L'élimination de l'eau et la modification cristalline sont simultanées pour les transformations suivantes :



$$(1)\ CuSO_4,\ 5H_2O \rightarrow CuSO_4,\ 3H_2O + 2H_2O_g,$$

$$(2)\ CuSO_4,\ 3H_2O \rightarrow CuSO_4,\ H_2O + 2H_2O_g.$$

d'un front réactionnel au niveau du grain, alors que les observations décrites lorsque la pression est inférieure à 10 torr révèlent un processus nouveau de décomposition thermique dont l'étude est actuellement en cours.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) N. Gérard, *Thèse d'État*, Dijon, 1967.
(2) G. Pannetier, J. Guénot et J.-M. Manolle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1964, p. 2832.
(3) P. Barret, N. Gérard et G. Watelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1968, p. 3172.
(4) N. Gérard, M. Lallemant et G. Watelle, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1679.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur les variétés cristallines du* D-*mannitol.* Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy**, présentée par M. Georges Champetier.

Les solutions aqueuses de D-mannitol commercial « R. P. » donnent par évaporation des dépôts d'aspects divers dont les rontgenogrammes ne révèlent que trois spectres caractéristiques. Ceux-ci, ainsi que les variétés cristallines correspondantes, seront désignés par les lettres α, β, δ.

Les faciès cristallins dépendent de la concentration, de la température et d'autres facteurs agissant sur la vitesse d'évaporation, tels que la forme des récipients et le pouvoir mouillant des solutions.

La plupart des évaporations ont été effectuées dans des verres de montre de 8 cm de diamètre, où 10 ml de solution de concentration molaire variant de 0,2 à 1,5, étaient exposés à l'air ou placés dans des thermostats réglés à 5, 25, 50, 75 et 100°C. Au bout de quelques jours, les solutions moyennement concentrées, évaporées à l'air, déposent les trois variétés; à la périphérie des verres de montre les microcristaux de spectre α sont assemblés en édifices opaques grimpants, bourgeonnants ou arborescents, ces derniers ressemblent à des lichens et peuvent atteindre 1 cm de hauteur; dans la partie moyenne les cristaux transparents, de spectre δ, forment des incrustations ou des aiguilles soyeuses groupées en aigrette ou en hérisson et au centre se trouvent des parallélipipèdes de spectre β mesurant de 3 à 6 mm de longueur et 0,2 à 0,5 mm d'épaisseur.

Cette disposition s'explique par le fait que la dilution avantage la croissance de la zone α, le titre moyen 0,4 mole celle de δ et les concentrations plus élevées celle de β, ce qui semble dû à des différences de solubilité et surtout de vitesse de cristallisation des variétés.

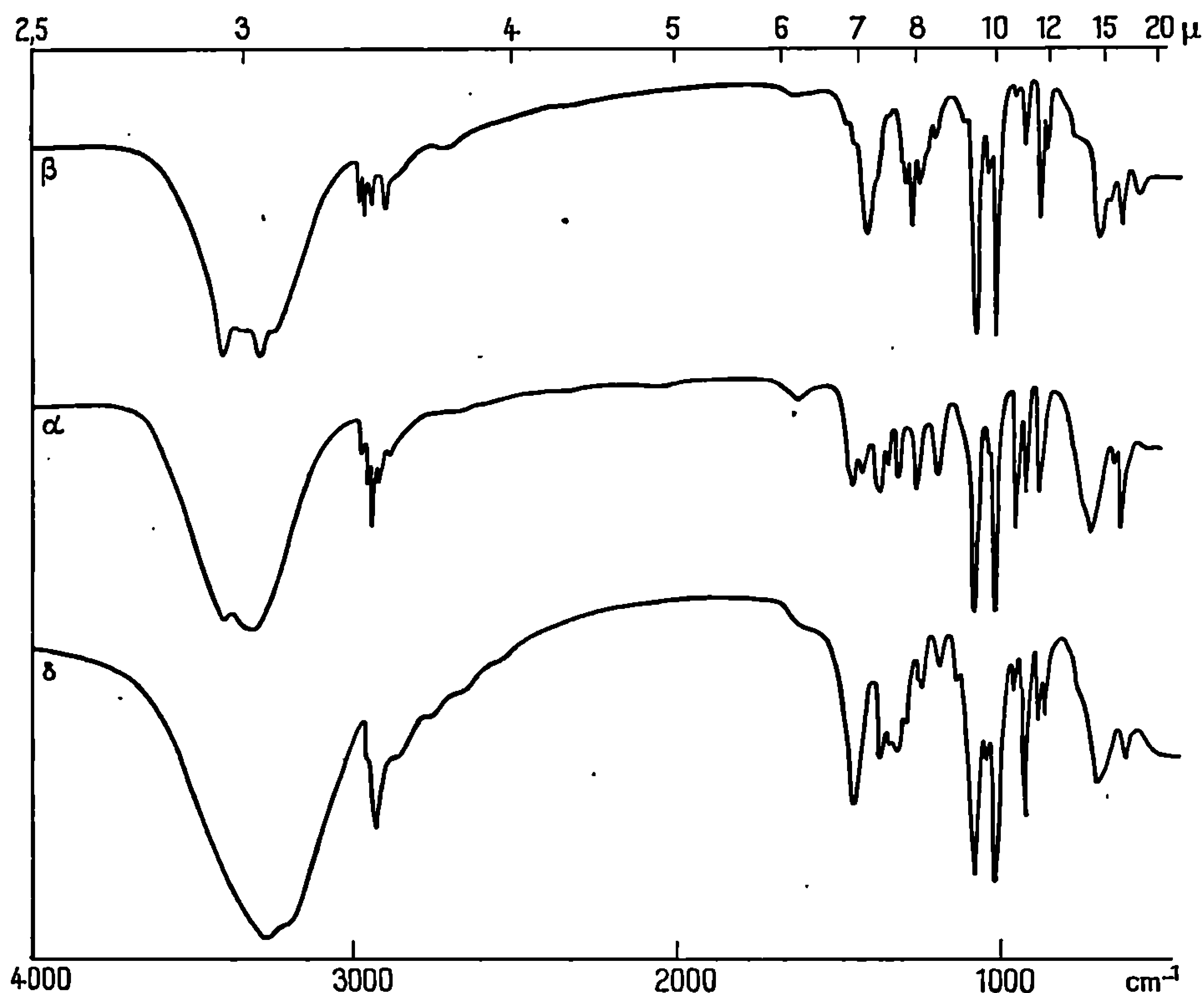
La salinité des solutions, réalisée en substituant à l'eau distillée, soit l'eau de mer, soit une solution de chlorure de potassium, de sodium ou de magnésium, n'altère ni la nature, ni sensiblement la forme des dépôts cristallins obtenus par évaporation.

L'abaissement de la température favorise la variété δ qui se présente sous forme de longues aiguilles après évaporation à 5°C d'une solution de D-mannitol titrant 0,4 mole/l. De petites plages du composé α peuvent toutefois apparaître à la périphérie; elles se développent quand la température s'élève, peu sensiblement à 25°C, très largement à 50 et 75°C. A 100°C, l'évaporation de la solution 0,4 M fournit uniquement la variété α; mais, à partir d'une concentration molaire, le mannitol β apparaît aussi.

Par ailleurs, les trois variétés peuvent être obtenues à partir des solutions sursaturées, préparées en dissolvant le mannitol à l'ébullition et en refroidissant ensuite les liqueurs à 5, 25, 50 ou 75°C; β est la variété stable à toutes ces températures. Sa solubilité est de l'ordre de 0,59 mole pour 1000 g

à 5°C. A cette température la variété α précipite au bout de 1 h au sein de la solution 2 M, δ cristallise après 16 h si les concentrations sont comprises entre 1,5 et 1,3 M, au bout de 8 jours pour 1,1 M. Au-dessous de cette teneur β peut se former directement.

La variété α, dont la vitesse de précipitation est plus grande que celle des deux autres prend donc naissance par évaporation rapide à la périphérie



des verres de montre ou par sursaturation très forte. Elle apparaît aussi lorsque cesse une très notable surfusion.

Les trois variétés fondent à la même température, soit 165,3 ± 0,3°C. Ceci peut s'expliquer, en ce qui concerne le composé δ, par une transformation préalable en β et α, qui très lente à 130°C, se produit rapidement à 160°C. Bien que les deux formes α et β puissent subsister pendant 1 h à 164°C, il n'est pas exclu qu'elles puissent se modifier avant fusion.

Par refroidissement des trois polyols fondus, la cristallisation se produit généralement vers 110°C et donne la forme α qui peut être préparée en portant les trois variétés au-dessus de leurs points de fusion, 1 h à 170°C par exemple, et en laissant refroidir.

Après fusion et cristallisation, la masse initiale mise en œuvre se conserve à 1/1000 près, bien qu'il y ait eu transformation de β ou δ en α. Il s'agit donc bien de trois composés de même formule brute, ce qui a été confirmé par les résultats fournis par le Service de microanalyse du C. N. R. S.

Pour chacune des variétés, la composition trouvée (en g %) C = 39,56 ± 0,2; H = 7,75 ± 0,2 et O = 52,70 ± 0,2 est en accord, aux erreurs expérimentales admises près, avec celle qui correspond théoriquement à la formule $C_6H_{14}O_6$.

L'étude cristallographique a été effectuée en utilisant par transmission le rayonnement K_α du cuivre. Les équidistances et les intensités correspondantes, déterminées respectivement à l'aide d'une chambre de Wolff et d'un diffractomètre « C. G. R. », sont les suivantes :

β : 8,46 (4); 7,71 (2); 6,06 (45); 5,27 (70); 4,73 (100); 4,68 (4); 4,64 (20); 4,51 (10); 4,34 (60); 4,21 (90); 4,09 (30); 3,800 (65); 3,600 (10); 3,439 (5); 3,421 (15); 3,353 (6); 3,171 (6); 3,151 (2); 3,029 (30); 2,925 (4); 2,855 (10); 2,817 (3); 2,777 (1); 2,737 (10); 2,680 (3); 2,667 (15); 2,644 (45); 2,612 (70); 2,567 (10); 2,487 (45); 2,455 (1); 2,336 (10); 2,325 (4); 2,318 (35); 2,253 (6); 2,242 (7); 2,159 (10); 2,145 (6); 2,113 (1); 2,106 (2); 2,083 (10); 2,053 (15); 2,022 (1); 2,007 (3); 1,989 (20); 1,924 (15); 1,900 (1); 1,887 (15); 1,825 (1).

α : 9,40 (7); 8,08 (5); 6,47 (40); 5,13 (100); 4,74 (100); 4,47 (70); 4,35 (70); 4,29 (1); 4,19 (50); 4,16 (55); 3,637 (3); 3,543 (50); 3,466 (2); 3,390 (10); 3,302 (15); 3,240 (3); 3,171 (25); 3,131 (2); 3,115 (10); 2,945 (6); 2,920 (10); 2,874 (7); 2,842 (10); 2,826 (10); 2,702 (40); 2,638 (40); 2,526 (30); 2,481 (35); 2,448 (40); 2,354 (5); 2,344 (4); 2,275 (25); 2,239 (2); 2,209 (15); 2,174 (1); 2,134 (4); 2,110 (7); 2,083 (7); 2,060 (65); 2,035 (1); 2,018 (6); 1,953 (1); 1,934 (1); 1,914 (2); 1,882 (10); 1,865 (1); 1,855 (9); 1,810 (1); 1,774 (7).

δ : 9,13 (70); 4,565 (15); 4,48 (15); 4,35 (100); 4,29 (30); 4,22 (60); 4,18 (70); 4,02 (30); 3,913 (9); 3,889 (8); 3,610 (35); 3,528 (40); 3,508 (50); 3,198 (10); 3,131 (1); 3,042 (2); 2,782 (7); 2,566 (10); 2,542 (15); 2,519 (2); 2,490 (30); 2,483 (40); 2,458 (50); 2,437 (1); 2,375 (4); 2,282 (3); 2,236 (55); 2,228 (55); 2,222 (1); 2,164 (1); 2,148 (5); 2,108 (7); 2,091 (8); 2,040 (2); 2,017 (30); 1,956 (5); 1,943 (3); 1,867 (1); 1,825 (1); 1,790 (2); 1,765 (1); 1,691 (1); 1,682 (1); 1,656 (15); 1,642 (8); 1,622 (1); 1,606 (1); 1,562 (1); 1,556 (3); 1,548 (2).

Les densités des variétés β, α et δ, déterminées à 25°C par pyenométrie dans le benzène, sont respectivement égales à 1,490, 1,472 et 1,499.

Les systèmes cristallins les groupes spatiaux et les paramètres des trois variétés déterminés par Visser [1] sont les suivants :

— β, orthorhombique, groupe spatial $p\,2_12_12_1$; $a = 8{,}672$; $b = 16{,}89$; $c = 5{,}549$; $a : b : c = 0{,}5134 : 1 : 0{,}3285$; $z = 4$, densité calculée 1,489.

— α, orthorhombique, groupe spatial probable $p\,2_12_12_1$; $a = 8{,}939$; $b = 18{,}778$; $c = 4{,}896$; $a : b : c = 0{,}4760 : 1 : 0{,}2608$; $z = 4$, densité calculée 1,470.

— δ, monoclinique, groupe spatial probable $p\,2_1$ ou $p\,2_1/m$; $a = 5{,}095$; $b = 18{,}254$; $c = 4{,}919$; $\beta = 118°36'$; $z = 2$, densité calculée 1,501.

Les paramètres de la variété β sont en bonne concordance avec ceux donnés par Marwick [2], ils caractérisent le D-mannitol commercial utilisé comme matériel de départ.

La forme α est vraisemblablement celle que Groth [3] définit par les paramètres $a : b : c = 0{,}4718 : 1 : 0{,}2600$, de classe 2 2 2, en admettant avec Rye et Sorum [4] que l'axe c soit doublé. Il paraît par contre impossible

de l'identifier à celle que ces deux auteurs ont trouvée et assimilée à la variété α de Groth. Ils ont en effet donné les paramètres $a = 8,94$; $b = 18,41$; $c = 4,92$; $a : b : c = 0,486 : 1 : 0,267$, un groupe spatial P*cna* ou P*mna* et une densité 1,494.

Ils ont décrit par ailleurs une variété γ, distincte de α, β et δ. Cette dernière ne semble jamais avoir été trouvée jusqu'ici.

Les spectres d'absorption infrarouge des trois variétés, à l'état solide, présentent de grandes analogies. Ils ont en commun deux bandes de vibrations δ_{C-O} à 1012 et 1075 cm^{-1} dûs aux groupes alcools primaires. La large bande ν_{O-H} offre, par contre, deux maximums à 3 290 et 3 400 cm^{-1} pour β, moins nets à 3 300 et 3 390 cm^{-1} pour α, très étalés et situés vers 3 200 et 3 260 cm^{-1} pour δ. L'ensemble des bandes de vibrations des liaisons C—H entre 2 800 et 3 000 cm^{-1}, et celui des fréquences inférieures à 1500 cm^{-1} présentent des différences très sensibles d'une variété à l'autre.

Les spectres de R. M. N. des trois variétés, obtenus par dissolution dans l'eau lourde, sont identiques, ne présentant que deux signaux $\delta = 4,66$ et $3,76.10^{-6}$.

Nous avons donc pu distinguer trois variétés de D-mannitol : α et β orthorhombiques, δ monoclinique. Le facile passage de l'une à l'autre conduit à penser que les divers arrangements des molécules dans les trois espèces de réseaux expliquent les différences de leurs spectres infrarouges sans faire intervenir d'isomérie moléculaire. Les caractéristiques cristallines de ces formes permettront de déterminer la nature de quelques constituants organiques des Algues marines.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) J. W. Visser, Institut de Physique appliquée, TNO-TH, Delft, Pays-Bas.

(2) Th. Marwick, A. S. T. M., *Index to the X-Ray powder data file*, Philadelphia, carte n° 8-753.

(3) P. Groth, *Chemische Krystallographie*, Leipzig, 3, 1910, p. 431.

(4) A. Rye et H. Sorum, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 1128.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, 14-Caen, Calvados.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Préparation et détermination de la maille d'un oxalate acide de baryum.* Note (*) de M. **Jean-Claude Mutin**, Mlle **Chantal Huard** et Mme **Aline Thrierr-Sorel**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours d'une étude concernant les sels acides de la série des oxalates alcalino-terreux du type xMC_2O_4, $H_2C_2O_4$, yH_2O, nous avons déterminé que le sel $2BaC_2O_4$, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres suivants : $a = 5,72$ Å, $b = 17,95$ Å, $c = 6,58$ Å, $\beta = 98^o40'$. Son groupe d'espace est $P\,2_1/n$. Différentes méthodes de préparation ont été mises au point.

L'existence du sel mixte $2BaC_2O_4$, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ fut signalée pour la première fois par G. Bruhns [1]. Toutefois, par la méthode de préparation qu'il préconise, on obtient un mélange de ce sel avec l'oxalate plus acide BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ et de plus, la méthode n'est pas reproductible.

Plus récemment, L. Walter-Lévy et J. Laniepce [2] précisèrent les zones de formation de ces deux oxalates mixtes en fonction du pH de la solution.

L'étude de l'évolution de l'oxalate acide BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ en solution nous a fourni un mode de préparation de l'oxalate $2BaC_2O_4$, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$. Le sel dont nous partons est donc l'oxalate BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ préparé suivant la méthode définie par J. C. Mutin [3]. Un gramme de ce sel est versé dans 300 cm^3 d'une solution décinormale d'acide oxalique. Le mélange est alors agité à température ordinaire; au bout de 6 h, il y a formation du sel $2BaC_2O_4$, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ sous forme d'une poudre blanche, assez bien cristallisée. Toutefois, les cristaux obtenus ne sont pas utilisables pour une étude radiocristallographique.

Nous avons donc mis au point une nouvelle méthode de préparation à partir des ions Ba^{++} et $C_2O_4^{=}$: à une solution de chlorure de baryum (0,05 mole/l), nous ajoutons une solution d'acide oxalique (0,37 mole/l). De fins cristaux de l'oxalate $2BaC_2O_4$, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ se forment alors rapidement. Afin d'obtenir de plus gros cristaux, nous avons ralenti leur formation en amenant chacune des solutions précédentes à pH 1,6 par addition de soude à la solution d'acide oxalique et par addition d'acide chlorhydrique à la solution de chlorure de baryum.

Les monocristaux obtenus se présentent sous forme de prismes allongés suivant [001]. Ils ont 0,5 à 1 mm de longueur et leur section est de l'ordre de 0,01 mm^2.

Leur composition chimique a été vérifiée par des dosages manganimétriques et gravimétriques. L'étude radiocristallographique en a été faite en chambre de Weissenberg à l'aide du rayonnement K_α du cuivre ($\lambda = 1,5405$ Å).

Le sel cristallise dans le système monoclinique et ses paramètres sont les suivants :

$$a = 5{,}72\,\text{Å},$$
$$b = 17{,}95\,\text{Å},$$
$$c = 6{,}58\,\text{Å},$$
$$\beta = 98^\circ 40'.$$

Le volume de la maille élémentaire est V = 668 Å³.

La densité mesurée par une méthode pyenométrique est à 25°C : $d_m = 2{,}85$, ce qui nous conduit à un nombre de moles par maille : Z = 2. La densité calculée ($d_c = 2{,}85$), est en parfait accord avec la densité mesurée.

L'étude des extinctions systématiques dans le réseau réciproque révèle que :

— sur l'axe [0k0], les réflexions pour lesquelles $k = 2n + 1$ sont systématiquement absentes. Ce fait traduit l'existence d'un axe hélicoïdal d'ordre 2 le long de [0k0] de composante $b/2$;

— dans le plan (h0l), les taches pour lesquelles $h + l = 2n + 1$ n'existent pas. Ceci indique la présence d'un plan avec glissement normal à l'axe b de composante $a/2 + c/2$.

Le groupe de symétrie est donc P $2_1/n$.

TABLEAU.

I.	d_{obs}.	$h\ k\ l$.	d_{calc}.
MF	8,995	0 2 0	8,975
TF	6,135	0 1 1	6,116
F	5,288	0 2 1	5,267
TF	4,798	1 2 0	4,784
f	4,631	1 0 $\bar{1}$	4,627
MF	4,480	{ 0 4 0	4,487
		{ 1 1 $\bar{1}$	4,480
apv	4,414	0 3 1	4,404
apv	4,111	{ 1 3 0	4,110
		{ 1 2 $\bar{1}$	4,112
Mf	3,996	1 0 1	3,981
apv	3,914	1 1 1	3,886
f	3,708	0 4 1	3,694
MF	3,660	1 3 $\bar{1}$	3,660
AF	3 527	1 4 0	3,515
Mf	3,329	1 3 1	3,314
apv	3,264	0 0 2	3,252
tf	3,235	1 4 $\bar{1}$	3,221
Mf	3,159	0 5 1	3,143
ttf	3,043	1 5 0	3,031
f	3,008	1 0 $\bar{2}$	3,023
AF	2,986	{ 0 6 0	2,992
		{ 1 1 $\bar{2}$	2,981
AF	2,870	1 2 $\bar{2}$	2,865
f	2,832	2 0 0	2,827
apv	2,794	2 1 0	2,793
Mf	2,718	{ 0 6 1	2,718
		{ 2 1 $\bar{1}$	2,717

I.	$d_{obs.}$	h k l	$d_{calc.}$
MF	2,634	1 6 0	2,644
		0 4 3	2,633
		2 2 $\bar{1}$	2,628
f	2,523	1 6 $\bar{1}$	2,512
ttf	2,499	1 4 $\bar{2}$	2,507
		2 3 $\bar{1}$	2,498
MF	2,404	0 5 2	2,410
M	2,381	2 4 0	2,392
		1 6 1	2,391
		0 7 1	2,385
		2 2 1	2,373
tf	2,346	2 4 $\bar{1}$	2,344
f	2,316	1 5 $\bar{2}$	2,312
		2 0 $\bar{2}$	2,313
apv	2,299	2 1 $\bar{2}$	2,294
ttf	2,282	1 4 2	2,283
apv	2,244	0 8 0	2,244
		1 7 $\bar{1}$	2,243
f	2,187	2 5 $\bar{1}$	2,182
Mf	2,166	2 4 1	2,158
		2 3 $\bar{2}$	
ttf	2,144	0 1 3	2,153
ttf	2,133	1 5 2	2,133
		1 0 $\bar{3}$	2,135
f	2,096	0 2 3	2,107
tf	2,082	1 8 0	2,085
tf	2,060	2 6 0	2,055

A partir des paramètres déterminés précédemment, les calculs ont permis d'indexer les raies du diagramme de poudre de ce sel, effectué au double monochromateur. Les valeurs des distances interréticulaires calculées et mesurées sont données dans le tableau ci-contre.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

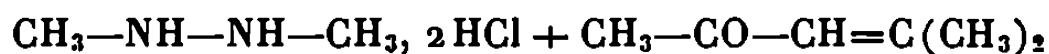
(1) G. Bruhns, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 95, 1916, p. 194.
(2) L. Walter-Lévy et J. Laniepce, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 217.
(3) A. Courtois, Y. Dussaussoy, A. Lafaille, J. C. Mutin et J. Protas, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1033.

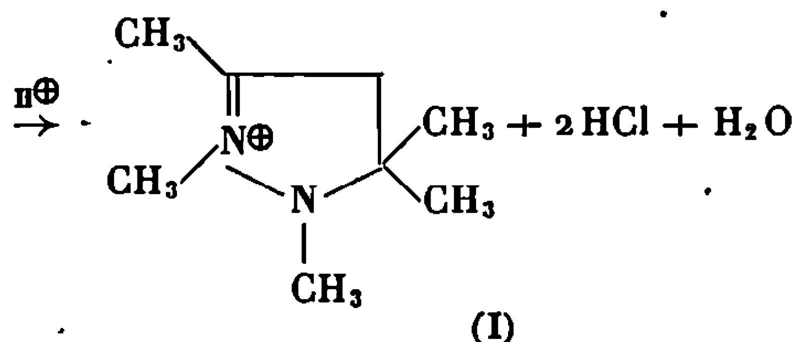
(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du perchlorate de pentaméthyl*-1.2.3.5.5 *pyrazolinium*-2. Note (*) de Mme Geneviève Lepicard, Mme Danuta de Saint-Giniez, MM. Robert Jacquier et Claude Rérat, présentée par M. Jean Wyart.

Le perchlorate de pentaméthyl-1.2.3.5.5 pyrazolinium-2 cristallise dans le système orthorhombique, groupe de symétrie $P\,2_1 2_1 2_1$. La maille a pour paramètres : $a = 11{,}42 \pm 0{,}02$ Å; $b = 12{,}60 \pm 0{,}02$ Å; $c = 8{,}30 \pm 0{,}02$ Å, $Z = 4$. La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd à partir des sections de Patterson et de densité électronique. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les résultats obtenus montrent que le cycle pyrazolinium-2 n'est pas plan et que l'atome d'azote en position 1 a une hybridation proche de sp^3.

Aubagnac, Elguero et Jacquier ([1]) ont préparé le perchlorate de pentaméthyl-1.2.3.5.5 pyrazolinium-2 (I) par action du dichlorhydrate de diméthyl-1.2 hydrazine sur une cétone α-éthylénique en milieu acide :





(I)

puis en transformant le chlorhydrate en perchlorate cristallisable.

Il était intéressant d'établir par analyse radiocristallographique la géométrie de cette molécule afin, d'une part de savoir si le cycle pentagonal est plan ou non et, d'autre part, de connaître l'hybridation des deux atomes d'azote.

L'étude du réseau réciproque a été effectuée à l'aide de diagrammes de Weissenberg enregistrés en équi-inclinaison autour de l'axe b ($h0l$ à $h11l$) avec le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda K_{\alpha_1} = 1{,}5405$ Å).

La maille cristalline appartient au système orthorhombique; les paramètres sont :

$$a = 11{,}42 \pm 0{,}02 \text{ Å}; \quad b = 12{,}60 \pm 0{,}02 \text{ Å}; \quad c = 8{,}30 \pm 0{,}02 \text{ Å}.$$

Les extinctions systématiques sont celles du groupe de symétrie n° 19 : $P\,2_1 2_1 2_1$.

La densité mesurée, $D_m = 1{,}33 \pm 0{,}02$ g.cm^{-3} est en bon accord avec la densité calculée pour quatre molécules par maille : $D_x = 1{,}34 \pm 0{,}02$ g.cm^{-3}.

Le diagramme de Patterson calculé dans l'espace à trois dimensions a permis de déterminer la position de l'atome de chlore. Les sections de

densité électronique effectuées avec les phases imposées par l'atome de chlore ont permis ensuite de localiser tous les atomes de la structure sauf les atomes d'oxygène et d'hydrogène.

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques (.10[4])
et coefficients d'agitation thermique isotrope (.10[2]) *ou anisotrope* (.10[4]).

$$\text{F. T.} = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$
$$\text{ou } \exp[-B/4\, d^2].$$

	x.	*y*.	*z*.	β_{11} ou B (Å²).	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
Cl..........	162	642	3 436	116	86	197	— 1	— 14	— 25
O_1..........	1 174	958	2 533	279	211	350	— 72	9	115
O_2..........	— 805	231	2 569	330	166	453	— 76	—182	— 49
O_3..........	884	5	4 363	518	227	540	24	—266	58
O_4..........	— 394	1 359	4 373	563	261	892	152	— 49	—332
N_1..........	6 139	1 833	3 277	380	—	—	—	—	—
N_2..........	7 030	2 181	4 321	256	—	—	—	—	—
C_1..........	7 492	3 084	3 971	486	—	—	—	—	—
C_2..........	6 982	3 456	2 417	649	—	—	—	—	—
C_3..........	6 309	2 471	1 708	492	—	—	—	—	—
C_4..........	6 135	615	3 156	636	—	—	—	—	—
C_5..........	7 218	1 555	5 862	611	—	—	—	—	—
C_6..........	8 334	3 722	4 881	639	—	—	—	—	—
C_7..........	5 036	2 718	1 161	798	—	—	—	—	—
C_8..........	7 116	1 902	456	666	—	—	—	—	—

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température (anisotrope pour l'atome de chlore, et isotropes pour les atomes d'azote et de carbone) ont été affinés avec le programme de Busing, Lévy et Martin ([3]), sans tenir compte des atomes d'oxygène.

De nouvelles sections de densité électronique ont été calculées à partir de ces résultats. Les courbes de niveau tracées autour de l'atome de chlore

TABLEAU II.

Distances et angles dans l'ion $ClO_4^{\ominus}$.

O_1ClO_2..................	1,43 Å	1,42 Å	118°
O_1ClO_3..................	—	1,38	88
O_1ClO_4..................	—	1,35	120
O_2ClO_3..................	—	—	122
O_2ClO_4..................	—	—	100
O_3ClO_4..................	—	—	110

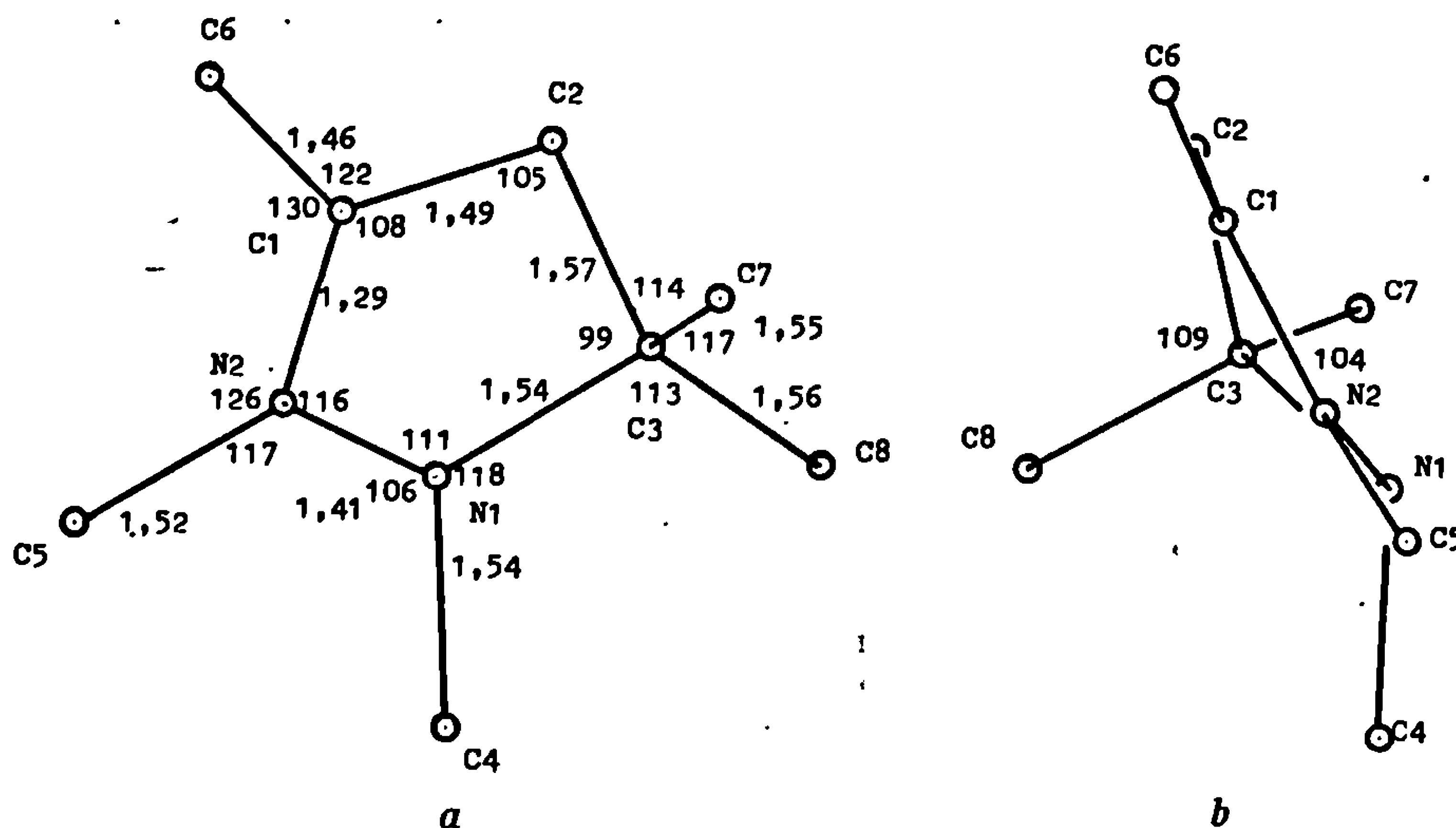
ont fait apparaître les atomes d'oxygène sous forme de nuages électroniques allongés et irréguliers.

L'affinement des positions atomiques et des facteurs de température, anisotropes pour les atomes de chlore et d'oxygène, isotropes pour

les autres, a ensuite permis d'obtenir un facteur résiduel R = 0,13 avec 760 réflexions. Les résultats figurent dans le tableau I. Les distances interatomiques et les angles de valence ont été calculés (*figure* et tableau II).

Les coefficients d'agitation thermique des atomes d'oxygène étant très grands, les distances chlore-oxygène et les angles de valence dans l'ion $ClO_4^{\ominus}$ manquent de précision, mais l'accord avec d'autres valeurs expérimentales [(3), (4)] est satisfaisant.

Les longueurs des liaisons N—N, N—C, N=C et C—C correspondent assez bien aux valeurs prévues (5).



Projection de la molécule :

(*a*) suivant l'axe *a*;

(*b*) suivant une direction contenue dans le plan (P).

(Distances exprimées en angströms, angles en degrés.)

Les atomes N_1, N_2, C_1, C_2, C_5, C_6 sont approximativement dans un même plan (P) (*fig.* 1) d'équation :

$$ux + vy + wz = 0,$$

avec $u = 0,2703$; $v = -0,1824$; $w = -0,1800$; l'angström étant pris comme unité de longueur (axes orthogonaux; origine au centre de gravité des six centres atomiques).

Les distances des atomes à ce plan sont les suivantes :

N_1 :	0,04;	N_2 :	−0,06;	C_1 :	−0,03 :
C_2 :	0,00;	C_5 :	0,01;	C_6 :	0,03 Å.

Ce résultat est en accord avec le fait que la liaison N_2C_1 est double, l'hybridation de N_2 et de C_1 étant de type sp^2 (somme des angles de valence autour de N_2 et C_1 : 359 et 360°).

D'autre part, l'atome C_3 est nettement en dehors du plan, à — 0,33 Å; le cycle pentagonal est donc plié, de telle manière que les atomes C_7 et C_8 se trouvent à des distances aussi égales que possible de l'atome C_4, lui-même hors du plan (— 0,75 Å), ce qui évite le chevauchement des sphères d'encombrement des groupements méthyliques. Les atomes C_3 et C_4 se trouvent ainsi du même côté du plan (P).

Enfin, l'atome N_1 présente une structure pyramidale sp^3 : sa distance au plan $N_2C_3C_4$ est de 0,45 Å et la somme de ses angles de valence est de 334° ($\neq$ 3.111°).

Ces résultats diffèrent de ceux de Nardelli et Fava [6] dans leur étude du chlorhydrate de pyrazoline : dans ce composé le cycle pentagonal est plan et c'est l'atome d'azote N_1 qui porte la fonction amine. Ils diffèrent aussi de ceux de Duffin [7] qui a observé un cycle pentagonal plié dans la diphényl-1.3 pyrazoline-2, mais où la liaison N_1N_2 est plus courte (1,34 Å) et la liaison N_2C_1 plus longue (1,33 Å), par suite de la conjugaison entre les deux noyaux aromatiques.

(*) Séance du 25 novembre 1968.

(1) J. L. Aubagnac, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3516.

(2) W. R. Busing, H. A. Lévy et K. O. Martin, 1962, O. R. F. L. S., a Fortran crystallographic least-squares Program U. S. A. EC Report O. R. N. L.-TM-305.

(3) F. Madaule-Aubry et G. M. Brown, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 745.

(4) F. Madaule-Aubry, W. R. Busing et G. M. Brown, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 754,

(5) *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, Editor : L. E. Sutton, London, The Chemical Society, Burlington House, W. 1, 1958.

(6) M. Nardelli et G. Fava, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 214.

(7) B. Duffin, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 1256.

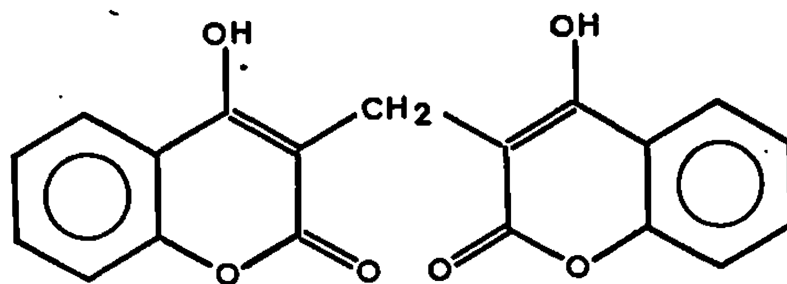
(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand*, 92-*Bellevue, Hauts-de-Seine*
et *Laboratoire de Chimie, E. N. S. C. M., P. C.* 1,
Faculté des Sciences,
8, *rue de l'École-Normale*, 34-*Montpellier, Hérault.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire du dicoumarol.*
Note (*) de MM. **Georges Bravic**, **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

L'importance du dicoumarol n'a pas cessé de croître depuis sa découverte en 1934 par Link et coll. : composé naturel, responsable de la maladie du « mélilot gâté », le dicoumarol est la première antivitamine K connue et l'une des plus actives. Son rôle est fondamental dans le traitement des accidents sanguins où il est considéré, avec quelques-uns de ses dérivés et la phényl-indane-dione, comme le plus efficace des anticoagulants (antivitamine K).

L'analyse cristallographique de nombreux analogues structuraux ayant des activités vitaminique ou antivitaminique K a déjà permis d'émettre un certain nombre d'hypothèses sur les mécanismes d'action; l'étude présentée ici permet d'aborder le problème de l'antagonisme, non plus par substitution mais par doublement moléculaire ([1]) ; en effet, le coumarol est un antihémorragique.

Le dicoumarol ou méthylène-3.3′ bis-dihydroxy-4.4′ coumarine, de formule chimique :



cristallise dans le système monoclinique.

Les paramètres cristallins sont les suivants :

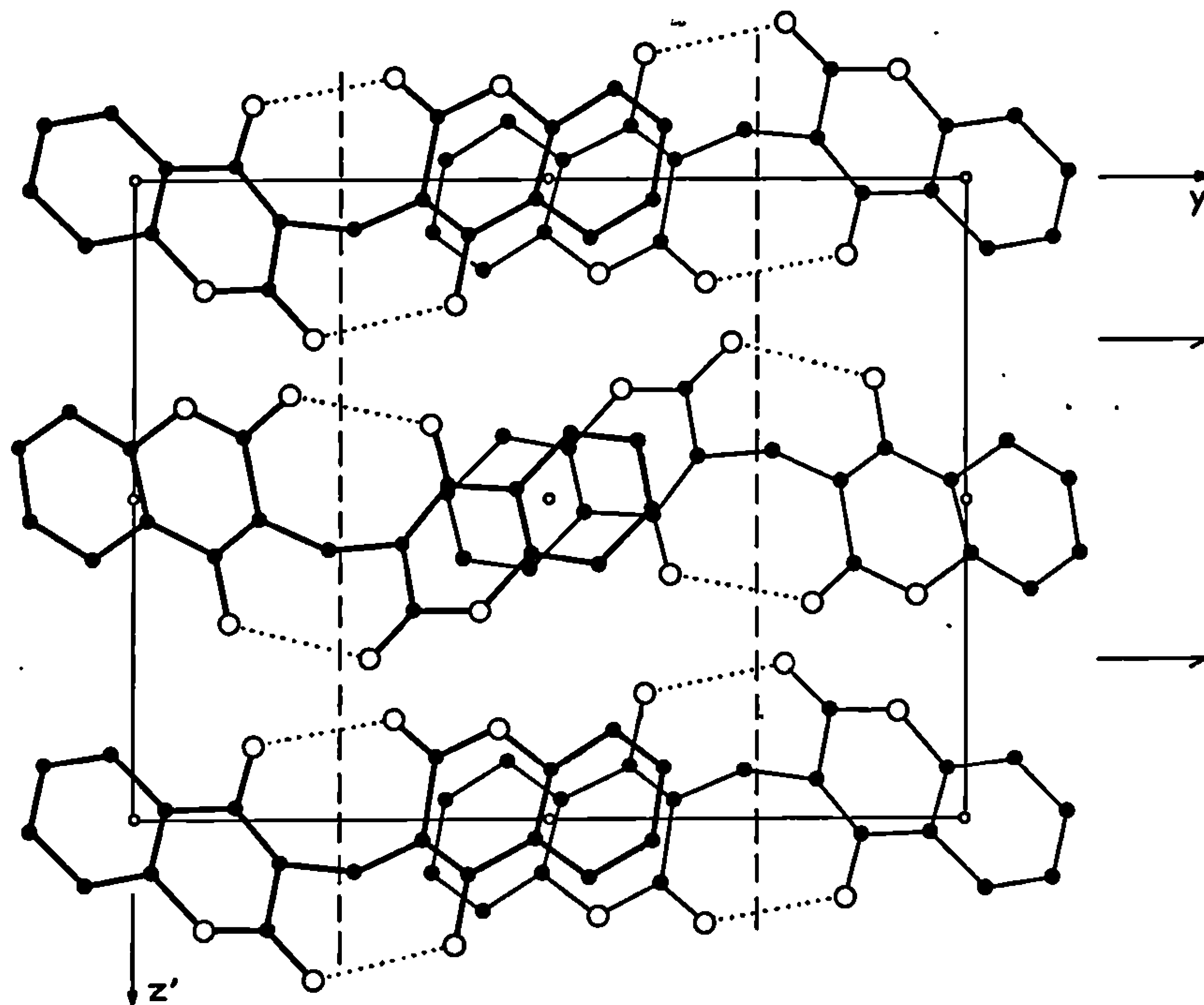
$$a = 8,47 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 15,12 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 11,71 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$\beta = 99^\circ, \quad V = 1482 \text{ Å}^3.$$

Densité calculée : 1,40.

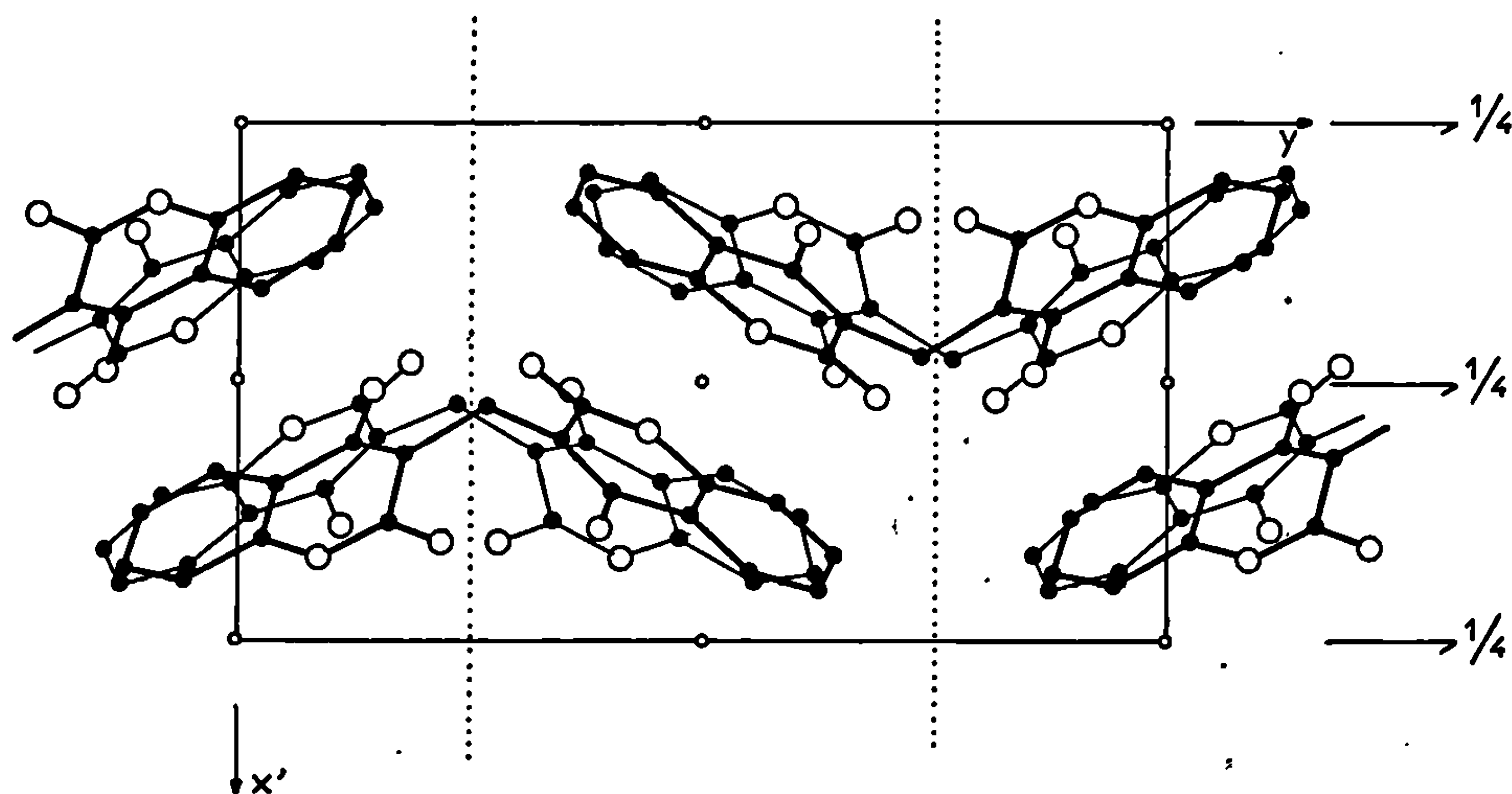
Nombre de molécules par maille : 4.

Groupe de symétrie : $P2_1/c$.

L'application de la méthode « d'addition symbolique » de J. Karle et I. L. Karle ([2]) a permis d'obtenir les signes de 405 réflexions de l'espace. A partir de ceux-ci ont été réalisées des sections de densité électronique qui nous ont conduits à l'hypothèse de départ.



(1) Projection de la structure parallèlement à Ox.



(2) Projection de la structure parallèlement à Oz.

Fig. 1.

Après huit cycles d'affinement, le facteur de reliabilité est R = 0,19 avec un coefficient moyen d'agitation thermique B = 4,7 Å^2 pour l'ensemble des atomes.

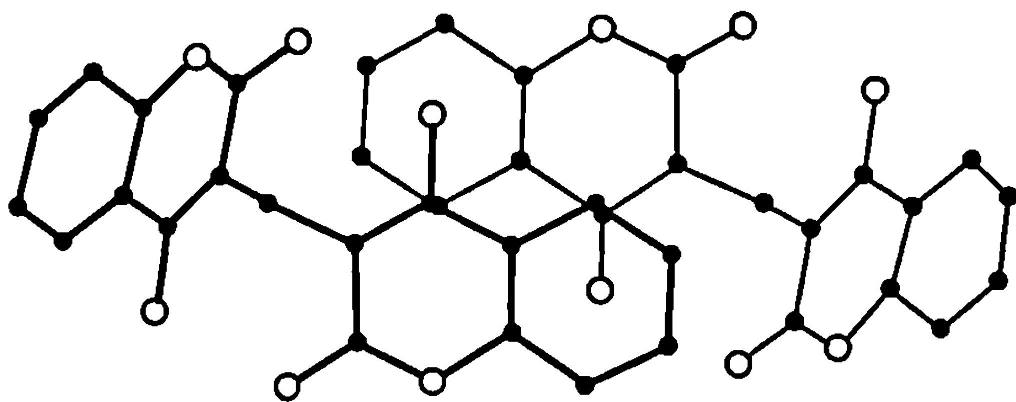


Fig. 2. — Superpositions des groupements carbonyles et phényles appartenant à des molécules centrosymétriques (1/2, 0, 0).

Les coordonnées atomiques d'une molécule sont les suivantes :

Atome.	x.	y.	z.
C (1)	0,622	0,125	—0,021
O (1)	0,520	0,143	—0,117
C (2)	0,645	0,180	0,066
C (3)	0,774	0,161	0,169
O (3)	0,814	0,218	0,243
O (4)	0,845	0,085	0,170
C (5)	0,809	0,023	0,080
C (6)	0,894	—0,056	0,098
C (7)	0,873	—0,121	0,012
C (8)	0,765	—0,105	—0,091
C (9)	0,681	—0,024	—0,106
C (10)	0,704	0,041	—0,017
C (1′)	0,716	0,403	0,084
O (1′)	0,790	0,387	0,192
C (2′)	0,613	0,348	0,026
C (3′)	0,550	0,366	—0,096
O (3′)	0,472	0,312	—0,158
O (4′)	0,596	0,439	—0,145
C (5′)	0,698	0,503	—0,083
C (6′)	0,733	0,578	—0,141
C (7′)	0,836	0,639	—0,085
C (8′)	0,905	0,624	0,033
C (9′)	0,867	0,548	0,092
C (10′)	0,764	0,484	0,030
C (11)	0,552	0,265	0,078

L'affinement tridimensionnel des paramètres atomiques est actuellement poursuivi et une conformation moléculaire précise sera publiée ultérieurement. Nous retiendrons dès maintenant certains caractères structuraux pouvant être rattachés à l'activité biologique de ce composé :

— liaisons de superposition par transfert de charge entre groupements carbonyles et cycles phényles d'une part, entre hétérocycles oxygénés d'autre part ([3]). Les figures 2 et 3 montrent les modes de recouvrement auxquels participe chaque molécule, les distances entre parties donneur et accepteur sont de 3,5 Å;

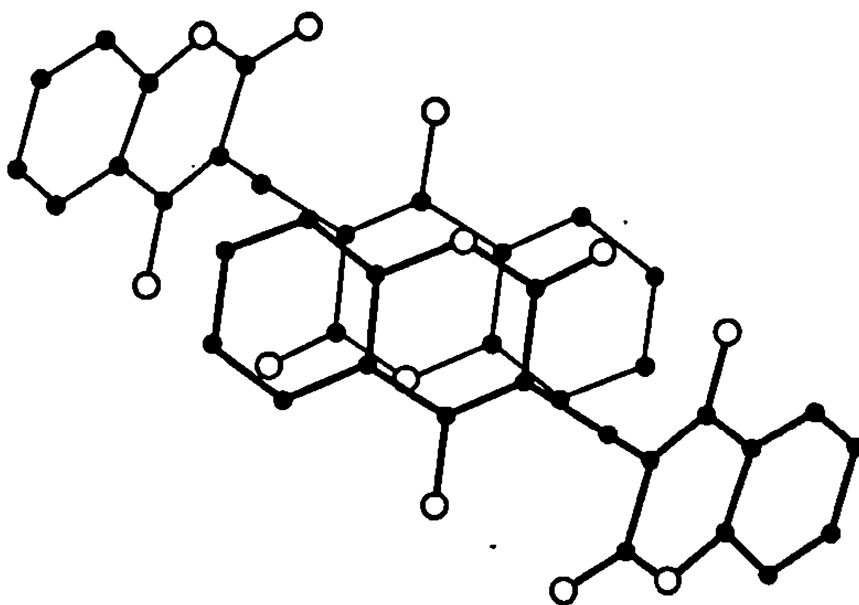


Fig. 3. — Superposition des cycles coumariniques centrosymétriques (centre 1/2, 1/2, 0).

— double chélation entre groupement hydroxyle et oxygène cétonique : les liaisons fortes ainsi créées, de longueur 2,6 Å, assurent une bonne rigidité à la molécule; cette molécule est donc dissymétrique, les plans des deux noyaux coumariniques faisant un angle de 127°;

— analogie des molécules de dicoumarol et des dérivés halogénés-3 de l'hydroxy coumarine ([4]) tous antivitamines K, notamment en ce qui concerne les liaisons fortement dissymétriques de l'oxygène de l'hétérocycle (1,31 et 1,41 Å).

(*) Séance du 25 novembre 1968.

([1]) P. Meunier et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 213, 1942, p. 259.
([2]) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, n° 1, 1966, p. 249.
([3]) J. Gaultier et C. Hauw, *Acta Cryst.*, 1969 (à paraître).
([4]) J. Gaultier et C. Hauw, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 927.

(*Laboratoire de Cristallographie et de Minéralogie associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Distribution des couches de sodium dans les complexes lamellaires formés avec les carbones contenant des défauts accepteurs.* Note (*) de Mme **Marie-Claire Robert-Picard**, MM. **Michel Oberlin** et **Jacques Méring**, présentée par M. Jean Wyart.

La capacité de sorption du sodium, maximale dans un carbone non graphité, décroît à mesure que la graphitation progresse. Cette décroissance traduit en fait celle du nombre de couches insérées de densité atomique constante. Ces couches tendent à se répartir de manière sensiblement équidistante. La régularité d'insertion montre que le nombre de couches sorbées dépend du niveau de Fermi moyen qui s'établit à la suite de l'échange d'électrons entre des couches de carbone élémentaires de formes structurales différentes.

Il a été montré dans une Note précédente (1) que le sodium, qui ne forme pas de complexe lamellaire avec le graphite parfait, produit ces complexes avec le graphite ou les carbones comportant des défauts accepteurs (défauts d'irradiation, atomes de bore substitués, atomes de carbone interstitiels présents dans les carbones graphitables). Dans tous les cas, l'apparition de l'affinité pour le sodium résulte de l'abaissement du niveau de Fermi produit par ces défauts.

Dans la présente Note, sont exposés les résultats concernant la répartition des couches de sodium déduite de l'observation des diagrammes de diffraction de rayons X.

Ces résultats confirment les observations de A. Hérold et A. Métrot (2).

Il résulte de nos observations et de leur confrontation avec les taux de sodium fixés (1) que :

1° la densité atomique des couches de sodium reste sensiblement constante et que la variation des taux de sodium fixés ne traduit que la variation du nombre de couches insérées. Cette densité atomique correspond à un atome de sodium dans la couche métallique pour dix atomes de carbone dans la couche carbonée;

2° les couches de sodium ne sont pas réparties au hasard mais sont sensiblement équidistantes. On peut exprimer cette équidistance par le nombre n de couches de carbone séparant deux couches de sodium. Ainsi, dans un carbone pyrolytique déposé à 2100°C (3) on constate que n est égal à 4 (on dit stade 4). Ce résultat est justifié par les données du tableau I obtenues sur une plaquette orientée (ce qui conduit à un grand nombre de réflexion $00l$).

Les chiffres des colonnes 2 et 4 ont été calculés en attribuant à la couche de sodium l'épaisseur d'encombrement de 1,28 Å et à la couche de carbone, celle mesurée avant l'insertion. On voit que l'accord obtenu est satis-

TABLEAU I.

1	2	3	4	5
	d_{00l} (Å)		Intensité	
(00l).	calculé.	observé.	calculée.	observée.
(001).......	14,90	–	0	–
(002).......	7,45	7,50	1	Très faible
(003).......	4,96	4,95	5	Moyenne
(004).......	3,72	3,70	100	Très forte
(005).......	2,98	3,01	47	Forte
(006).......	2,48	2,51	10	Moyenne
(007).......	2,12	2,11	7	Faible
(008).......	1,86	1,84	15	Moyenne
(009).......	1,65	1,66	35	Forte

faisant. Les réflexions (004), (005) et (009) sont de beaucoup les plus intenses et demeurent seules observables sur le diagramme de poudre du même complexe. Les calculs montrent d'ailleurs que les réflexions les plus intenses et donc les seules observables sur un diagramme de poudre sont d'ordre n, $n+1$ et $2n+1$, quel que soit n. Cette règle se retrouve dans les données du tableau II, relatives à la série des cokes de brai traités à des températures (HTT) comprises entre 1000 et 2100°C ([1]).

TABLEAU II.

HTT (°C).	at. Na / 100 at. C	n.	$\bar{d}_{00n}$ (Å) calc.	$\bar{d}_{00n}$ (Å) obs.	$\bar{d}_{00n+1}$ (Å) calc.	$\bar{d}_{00n+1}$ (Å) obs.	$\bar{d}_{002n+1}$ (Å) calc.	$\bar{d}_{002n+1}$ (Å) obs.
1 000.....	4,14	(0,5) 2 + (0,5) 3	3,97	3,93	2,81			
1 300.....	3,94	(0,4) 2 + (0,6) 3	3,95	3,93	2,83	2,84		
1 400.....	3,37	3	3,89	3,88	2,91	2,90		
1 500.....	3,34	3	3,89	3,91	2,91	2,90		
1 600.....	2,70	(0,2) 3 + (0,8) 4	3,77	3,79	2,98	3,00	1,66	1,67
1 700.....	2,39	(0,8) 4 + (0,2) 5	3,74	3,75	3,02	3,05	1,67	1,67
1 800.....	1,91	(0,7) 5 + (0,3) 6	3,67	3,68	3,09	3,09	1,67	1,68
1 900.....	1,55	(0,5) 6 + (0,5) 7	3,62	3,63	3,14	3,14	1,68	1,68
2 000.....	1,22	(0,8) 8 + (0,2) 9	3,57	3,58	3,18	3,18	1,68	1,68
2 100.....	0,61	(0,7)16 + (0,3)17	3,48	3,49	3,27	3,27	1,69	1,69

Les valeurs de n portées dans la troisième colonne sont calculées à partir du taux de sodium inséré. On est conduit à admettre l'idée d'un mélange statistique de deux stades successifs dans la plupart des échantillons [par exemple (0,2) 3 + (0,8) 4 représente un mélange de stades 3 et 4 présents respectivement dans les proportions 0,2 et 0,8]. Cette idée est confirmée par l'observation d'une seule série de raies (00l). La coexistence de plus de deux stades est exclue par la finesse relative des raies obser-

vées. Les trois espacements moyens sont calculés sur la base d'un mélange statistique de stades successifs. Dans les carbones traités aux températures inférieures à 1500°, les ordres supérieurs sont toujours diffus (distorsion des couches carbonées), ce qui empêche l'observation de la troisième réflexion des complexes au sodium. On peut remarquer toutefois que dans l'ensemble des échantillons les couches de sodium se fixent de façon à peu près équidistante et que la disparition de l'affinité pour le sodium se traduit par la croissance continue du paramètre *n*.

On constate de même une répartition équidistante des couches de sodium dans les graphites borés ou les graphites endommagés par les neutrons.

Discussion. — 1° Il a été montré [1] que l'on devait attribuer la sorption de sodium dans les carbones à la présence de couches élémentaires de forme structurale F_1 [4]. Ces couches F_1 sont réparties au hasard [5] dans les empilements formant les particules de carbone partiellement graphité. Il y a donc une contradiction apparente entre le rôle des couches F_1 et le fait que les couches de sodium se distribuent de façon presque régulière.

2° On est conduit à conclure que chaque couche F_1 joue le rôle d'un ensemble accepteur collectif. Le carbone de départ (HTT = 1000°C) est constitué uniquement de couches F_1; or le travail d'extraction des électrons est, dans ce carbone, supérieur de 0,3 eV à celui du graphite [6]. Cette différence fait jouer aux couches F_1 non transformées le rôle d'accepteur dans les empilements où, sous l'effet de HTT croissant, des couches initiales de plus en plus nombreuses se transforment en couches F_2, F'_3, ... [4]. Les couches transformées cèdent des électrons aux couches non transformées (F_1) et il s'établit un niveau de Fermi *moyen* d'autant plus élevé que le nombre de couches F_1 est plus faible.

3° Dans l'insertion d'une couche de sodium le nombre *n* de couches de carbone, capables d'accepter les électrons cédés par les atomes alcalins, est d'autant plus élevé que le niveau de Fermi moyen est plus élevé. On explique ainsi la répartition à peu près régulière des couches insérées. On constate que dans l'insertion de réactif à affinité électronique critique (brome) ou à potentiel d'ionisation critique (sodium), c'est la structure électronique *moyenne* qui joue le rôle déterminant. Par contre, dans d'autres réactions [réaction de Simon [4]] l'effet est sélectif et dépend de la structure de chaque couche individuelle.

4° Les conclusions de cette Note permettent de comprendre l'existence d'un maximum *positif* du coefficient de Hall dans les carbones graphitables traités au voisinage de 2 000°C. Dans ces carbones, le taux de couches F_2 est maximal ainsi que le taux de fixation de brome [7]. On peut donc admettre que le niveau de Fermi des couches F_2 est plus élevé que pour les autres couches. Dans l'échange d'électrons entre les différentes couches élémentaires la couche F_2 perd des électrons et intervient dans

la conduction par les porteurs positifs. Or la forme F_2 présente moins de distorsions que F_1 et F'_3 [8]. Sa contribution à la conduction globale est donc prépondérante et a pour conséquence l'inversion des mobilités en faveur des porteurs positifs.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) M. C. Robert-Picard, M. Oberlin et J. Méring, *Comptes rendus*, 260, 1968, p. 1043.
(2) A. Hérold et A. Métrot, 18e *Réunion annuelle de la Société de Chimie physique*, Paris, 1968.
(3) Pyrocarbone déposé à 2100°C, Carbone-Lorraine.
(4) M. Oberlin et J. Méring, *Carbon*, 1, 1964, p. 471.
(5) *Les Carbones*, Masson, Paris, 1965, p. 151.
(6) M. Oberlin et J. Méring, 18e *Réunion annuelle de la Société de Chimie physique*, Paris, 1968.
(7) *Les Carbones*, Masson, Paris, 1965, p. 159.
(8) C. Schiller et J. Méring, *Carbon*, 5, 1967, p. 385.

(*Équipe de Recherche C. N. R. S.* n° 3, *E.S.P.C.I.*,
10, *rue Vauquelin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de phases non stœchiométriques* $Ag_x(W_{1-x}M_x)O_3$ *pour* M = Nb *et* Ta. Note (*) de MM. ALFRED DESCHANVRES, GILBERT DESGARDIN et BERNARD RAVEAU, présentée par M. Georges Chaudron.

Par action directe à 900°C des composés $AgMO_3$ (M = Ta, Nb) et de l'oxyde WO_3, deux nouvelles phases non stœchiométriques $Ag_x(W_{1-x}Nb_x)O_3$ ($0,22 \leq x \leq 0,32$) et $Ag_x(W_{1-x}Ta_x)$ ($0,25 \leq x \leq 0,31$) isotypiques des « bronzes » de tungstène quadratiques ont été isolées et étudiées par diffraction X.

L'étude du comportement de ces phases à plus haute température, 1000-1050°C conduit à de nouveaux composés $Ag_{x-y}(W_{1-x}M_x)O_{3-y/2}$ également tétragonaux mais de paramètres différents.

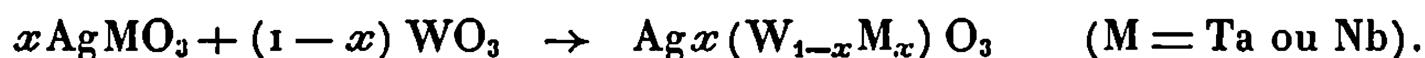
L'étude de la substitution totale du tungstène au degré d'oxydation 5^+ par le tantale ou le niobium au même degré d'oxydation dans les bronzes de tungstène Me_xWO_3 a fait l'objet de plusieurs travaux. Ainsi par exemple, F. Galasso, L. Katz et R. Ward (1) et F. Galasso et W. Darby (2) ont obtenu et indexé les composés $K_{0,50}(W_{0,50}Ta_{0,50})O_3$ et $K_{0,30}(W_{0,70}Ta_{0,30})O_3$ respectivement isotypiques des bronzes oxygénés de tungstène K_xWO_3 tétragonaux et hexagonaux [(3), (4)]. D'autre part, V. A. Isopov, A. I. Agranovskaja et M. F. Brizhina (5) ont mis en évidence les composés $K_{0,30}(W_{0,70}Ta_{0,30})O_3$ et $K_{0,33}(W_{0,67}M_{0,33})O_3$ (M = Ta, Nb) isotypiques des bronzes de tungstène tétragonaux. Enfin, l'étude des systèmes KMO_3-WO_3 et $TlMO_3$-WO_3 (M = Ta, Nb) conduit à quatre types de phases non stœchiométriques de formule générale $Me_x(W_{1-x}M_x)O_3$ dont la nature et les domaines d'homogénéité varient en fonction de la température [(6), (7)].

Il nous a semblé intéressant de remplacer dans ces composés $K_x(W_{1-x}M_x)O_3$ le potassium par un métal au même degré d'oxydation, mais de plus petite taille comme l'argent. De plus, l'argent présente un comportement différent de celui des alcalins : par exemple, alors que les bronzes oxygénés de tungstène et d'alcalins sont connus avec des domaines d'homogénéité très étendus, on ne connaît qu'un bronze oxygéné de tungstène et d'argent orthorhombique très pauvre en argent, obtenu et étudié par M. J. Sienko et B. R. Mazumder (8).

Les réactions ont été effectuées de la façon suivante : les mélanges d'oxyde WO_3 et du composé $AgMO_3$ de type pérowskite (M = Ta, Nb) sont intimement broyés dans un mortier d'agate puis chauffés en creusets de platine sous pression d'oxygène de 1/5 d'atmosphère, à des températures comprises entre 700 et 1050°C. Plusieurs broyages et recuits sont

nécessaires afin d'obtenir une réaction totale; la perte de masse éventuelle est vérifiée pour chaque expérience, les produits de la réaction sont analysés par diffraction X par diagramme de poudre Seeman-Bohlin.

Par réaction des composés $AgMO_3$ (M = Ta, Nb) et de l'oxyde WO_3 à 900°C, nous mettons en évidence deux nouvelles phases non stœchiométriques $Ag_x(Ta_xW_{1-x})O_3$ et $Ag_x(Nb_xW_{1-x})O_3$. La conservation rigoureuse de la masse dans les deux cas permet d'écrire la réaction



$$x\,AgMO_3 + (1-x)\,WO_3 \rightarrow Ag_x(W_{1-x}M_x)\,O_3 \qquad (M = Ta \text{ ou } Nb).$$

Ces composés se présentent sous la forme d'une poudre jaune bien cristallisée. Les domaines d'homogénéité de ces phases sont assez voisins dans le cas du tantale et du niobium :

$$0,22 \leq x \leq 0,32 \quad \text{pour} \quad Ag_x(W_{1-x}Nb_x)\,O_3,$$
$$0,25 \leq x \leq 0,31 \quad \text{pour} \quad Ag_x(W_{1-x}Ta_x)\,O_3.$$

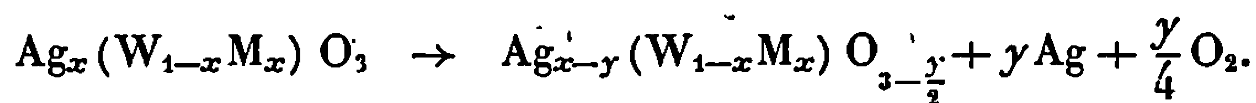
Les diagrammes de poudre de ces composés sont isotypes de ceux des bronzes de tungstène tétragonaux Na_xWO_3 de composition voisine ([9]), ce qui nous a permis de les indexer par isomorphie dans le système quadratique avec comme paramètres :

$$a = 12,00\ \text{Å}, \quad c = 3,84\ \text{Å} \quad \text{pour} \quad Ag_{0,30}(W_{0,70}Nb_{0,30})\,O_3,$$
$$a = 12,09\ \text{Å}, \quad c = 3,82\ \text{Å} \quad \text{pour} \quad Ag_{0,30}(W_{0,70}Ta_{0,30})\,O_3.$$

Les distances interréticulaires calculées et observées de ces phases sont données dans le tableau et ne varient pratiquement pas dans tout le domaine d'homogénéité.

L'analogie des diagrammes de diffraction X de ces composés avec ceux des bronzes de tungstène Me_xWO_3 d'une part, et la très grande similitude des intensités des raies des diagrammes de poudre dans le cas du tantale et du niobium est en faveur d'une répartition statistique des atomes de tungstène et de tantale (ou de niobium) dans les sites métalliques de la maille tétragonale.

L'étude de la stabilité thermique de ces composés à plus haute température 1000-1050°C met en évidence la formation de nouvelles phases non stœchiométriques suivant la réaction



$$Ag_x(W_{1-x}M_x)\,O_3 \rightarrow Ag_{x-y}(W_{1-x}M_x)\,O_{3-\frac{y}{2}} + y\,Ag + \frac{y}{4}\,O_2.$$

Les diagrammes de poudre de ces phases sont analogues à ceux des bronzes de tungstène tétragonaux et plus particulièrement à ceux des composés du système M_2O_5-WO_3 (M = Ta, Nb) étudiés par A. Magneli ([10]) et N. C. Stephenson ([11]). Nous avons pu les indexer dans le système quadratique avec des paramètres différents de ceux des composés de départ et qui varient en fonction de la teneur en argent.

TABLEAU.

$Ag_{0,30}(W_{0,70}Nb_{0,30})O_3$. $a = 12,00$ Å; $c = 3,89$ Å.			$Ag_{0,30}(W_{0,70}Ta_{0,30})O_3$. $a = 12,09$ Å; $c = 3,92$ Å.			
d_{obs}.	I.	d_{calc}.	d_{obs}.	I.	d_{calc}.	h, k, l.
8,48	ttf—	8,486	–	–	–	1 1 0
5,38	f	5,366	5,41	f+	5,406	2 1 0
4,24	ttf	4,243	4,27	tf	4,274	2 2 0
3,84	TF	3,840	3,82	TF	3,820	0 0 1
3,80	m	3,795			3,823	3 1 0
3,65	ttf	3,658	3,635	ttf—	3,641	1 0 1
3,50	tf	3,499	3,49	tf	3,491	1 1 1
3,33	m	3,328	3,35	m	3,353	3 2 0
3,23	f	3,235	3,23	f+	3,230	2 0 1
3,125	F	3,123	3,120	F	3,120	2 1 1
3,005	ttf—	3,000	3,020	ttf—	3,022	4 0 0
2,911	F	2,910	2,933	F	2,932	4 1 0
2,830	f	2,828	2,850	m	2,849	3 3 0
2,699	F	2,699	2,701	F	2,702	3 1 1
2,685	f	2,683			2,703	4 2 0
2,515	m	2,515	2,518	F	2,520	3 2 1
–	–	–	2,420	ttf—	2,418	5 0 0
2,364	f—	2,364	2,370	f	2,370	4 0 1
2,320	f—	2,319	2,329	f++	2,326	4 1 1
2,276	ttf	2,277	2,288	tf—	2,284	3 3 1
2,197	f	2,199	2,205	f+	2,206	4 2 1
2,060	ttf	2,058	2,073	ttf—	2,073	5 3 0
2,037	f	2,035	2,043	f+	2,043	5 0 1
–	–	–	1,936	tf	1,936	5 2 1
1,917	f+	1,920	1,911	m+	1,910	0 0 2
1,896	f+	1,897			1,912	6 2 0
1,872	tf	1,873	1,888	f	1,888	5 4 0
1,854	ttf	1,857	1,864	f	1,865	4 4 1
1,809	f+	1,808	1,802	m+	1,801	2 1 2
1,788	f—	1,789			1,802	6 3 0
–	–	–	1,783	tf	1,782	6 0 1
–	–	–	1,741	tf	1,744	2 2 2
1,711	ttf	1,713	1,724	tf	1,726	7 0 0
1,698	F	1,697	1,710	F	1,710	5 5 0

L'étude par diffraction X de monocristaux de composition $Ag_{0,15}(Nb_{0,30}W_{0,70})O_{2,025}$ a permis d'établir les paramètres suivants :

$$a = 36,45 \text{ Å}, \qquad c = 3,90 \text{ Å}.$$

Cependant, il est intéressant de noter l'existence d'un réseau de taches beaucoup plus intenses correspondant à une maille quadratique de paramètres $a' = a/3 = 12,15$ Å, $c = 3,90$ Å dans lesquels s'indexent toutes les taches du cliché de poudre à l'exception de quelques raies très faibles.

Enfin, les composés substitués du niobium se distinguent essentiellement de ceux du tantale par l'apparition d'une phase intermédiaire obtenue à 950°C et dont l'étude est en cours.

De nouvelles phases $Ag_x(W_{1-x}M_x)O_3$ isotypiques des « bronzes » quadratiques de tungstène pour des teneurs plus fortes en argent sont actuellement en cours d'isolement.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) F. Galasso, L. Katz et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5898.
(2) F. Galasso et W. Darby, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1253.
(3) A. Magneli, *Arkiv for Kemi.*, 1, 1949, p. 213.
(4) A. Magneli et B. Blomberg, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 372-378.
(5) V. A. Isopov, A. I. Agranovskaja et M. F. Brizhina, *Kristallogr. S. S. S. R.*, 8, 1963, p. 108.
(6) A. Deschanvres, M. Frey, B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1968, p. 3519.
(7) A. Deschanvres, C. Michel et B. Raveau, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(8) M. J. Sienko et B. R. Mazumder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3508.
(9) A. Magneli, *Arkiv for Kemi.*, 1, 1949, p. 269-272.
(10) A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 2007.
(11) N. C. Stephenson, *Acta Crist.*, 24, 1968, p. 637.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Faculté des Sciences, 14-Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les thioarséniates et thioarsénites de sodium.* Note (*) de MM. **Marcel Palazzi** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par deux méthodes originales :

— réaction dans l'état solide entre les sulfures d'arsenic et le sulfure bisodique anhydre;

— action de l'hydrogène sulfuré sur le métaarsénite de sodium et l'orthoarséniate trisodique,

nous avons préparé le métathioarsénite de sodium et les orthotrithioarsénite et orthotétrathioarséniate trisodiques anhydres et examiné leurs propriétés ainsi que leur stabilité sous l'action de la chaleur : le métathioarsénite et l'orthotétrathioarséniate se transforment en orthotrithioarsénite, qui fond à 520°C.

L'orthotrithioarsénite est cubique, l'orthotétrathioarséniate est quadratique.

Nos connaissances sur les thioarséniates et thioarsénites en général étaient jusqu'ici très limitées et, en ce qui concerne les sels de sodium, seul le tétrathioarséniate octohydraté avait été préparé par voie aqueuse, par action du pentasulfure d'arsenic sur le sulfure bisodique ([1]).

Après avoir obtenu ce composé et constaté qu'en atmosphère inerte il se transformait à 110°C en sel anhydre, nous avons tenté de mettre au point diverses méthodes de préparation susceptibles d'être appliquées à d'autres thiosels.

Des essais antérieurs nous avaient montré que par action du soufre, vers 500°C, sur les orthoarséniates alcalinoterreux tribasiques, cet élément se substituait à l'oxygène; malheureusement, la substitution n'était pas complète, car il se formait simultanément du sulfate et nous avons pensé remplacer le soufre par l'hydrogène sulfuré. Par action de ce gaz, à une température comparable (490°C) sur de l'orthoarséniate trisodique, nous avons effectivement observé une substitution totale de l'oxygène par le soufre et obtenu l'orthotétrathioarséniate trisodique Na_3AsS_4, dont nous avons déterminé les paramètres radiocristallographiques.

Par cette méthode nous avons également préparé le métathioarsénite $NaAsS_2$ à 460°C, à partir du métaarsénite $NaAsO_2$.

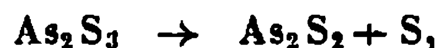
Des essais opérés, dans le vide (10^{-2} mm de mercure) par réaction dans l'état solide entre le sulfure bisodique anhydre et le pentasulfure ou le trisulfure d'arsenic ont permis de préparer des thiosels, à des températures comprises entre 20 et 300°C.

Il est alors apparu nécessaire de nous assurer de la stabilité des sulfures d'arsenic sous l'action de la chaleur. Le pentasulfure est pratiquement stable jusqu'à 400°C; au-delà de cette température, on constate qu'il se décompose assez rapidement en As_2S_3 et S selon la réaction



$$As_2S_5 \rightarrow As_2S_3 + 2S.$$

Contrairement à ce qu'on avait indiqué jusqu'ici, le trisulfure apparaît instable au-dessus de 300°C lorsqu'on le chauffe dans le vide. On observe, en effet, que dès 320°C, il se sublime et se dissocie simultanément selon la réaction



$$As_2S_3 \rightarrow As_2S_2 + S,$$

le distillat étant constitué par un mélange de bisulfure, de trisulfure et de soufre.

Les réactions dans l'état solide ont été effectuées en mélangeant intimement, à l'abri de l'air, les constituants, par broyage dans un mortier, puis en comprimant les poudres en « petits cylindres ». Ceux-ci sont chauffés à une température convenable, soit dans le vide, soit en atmosphère d'azote afin de limiter la volatilisation des sulfures d'arsenic. Les produits obtenus ont été examinés par radiocristallographie, tandis que des essais par analyse thermique différentielle étaient opérés sur les mêmes mélanges.

C'est dans ces conditions que nous avons préparé, en plus du tétrathioarséniate trisodique anhydre [2], deux thioarsénites : l'orthotrithioarsénite trisodique inconnu jusqu'ici, et le métathioarsénite monosodique, précédemment caractérisé en solution [[3], [4]].

L'*orthotétrathioarséniate trisodique*, Na_3AsS_4, jaune, se forme par synthèse dès la température ordinaire lors du broyage du mélange de As_2S_3 et de Na_2S, en quantités stœchiométriques. Toutefois, pour obtenir un sel bien cristallisé et anhydre, il convient de porter le mélange, à 200°C durant 3 h, sous azote.

Le diagramme de diffraction de rayons X permet d'attribuer à Na_3AsS_4 un réseau quadratique, de paramètres :

$$a = 7,039\ \text{Å} \pm 0,003\ \text{Å}; \qquad c = 7,141\ \text{Å} \pm 0,003\ \text{Å}; \qquad \frac{c}{a} = 1,014.$$

Chauffé dans le vide (10^{-2} mm de mercure), l'orthotétrathioarséniate est stable jusqu'à 380°C. Au-dessus de cette température il se décompose, après une chauffe de quelques heures, en trithioarsénite avec départ de soufre, selon la réaction



$$Na_3AsS_4 \rightarrow Na_3AsS_3 + S.$$

Laissé au contact d'une atmosphère humide, le tétrathioarséniate se réhydrate en donnant l'octohydrate.

Orthotrithioarsénite trisodique. — Les mélanges répondant à la composition $As_2S_3 + 3Na_2S$, chauffés à 220°C, fournissent l'orthotrithioarsénite trisodique Na_3AsS_3, sel de couleur marron clair. Un examen radiocristallographique conduit à considérer sa maille comme cubique et de paramètre :

$$a = 8,564\ \text{Å} \pm 0,003\ \text{Å}.$$

Ce sel se décompose au contact de l'eau en orthotétrathioarséniate et arsenic selon la réaction



$$5\,Na_3AsS_3 \rightarrow 3\,Na_3AsS_4 + 3\,Na_2S + 2\,As,$$

ce qui explique qu'il n'ait jamais été isolé lors des essais tentés pour le préparer en solution.

L'orthotrithioarsénite est, par contre, stable sous l'action de la chaleur. Il fond à 520°C et peut être maintenu à 820°C pendant 1 h sans décomposition.

Le *métathioarsénite monosodique*, $NaAsS_2$ se forme selon une réaction exothermique, dès 80°C, lorsqu'on chauffe à l'abri de l'air des mélanges de $As_2S_3 + Na_2S$ répondant à sa composition. Il est toutefois nécessaire d'opérer à 300°C pour obtenir un produit bien cristallisé, de couleur marron.

A partir de 420°C, le métathioarsénite se décompose, avant fusion, selon une réaction rappelant la pyrolyse des arséniates :

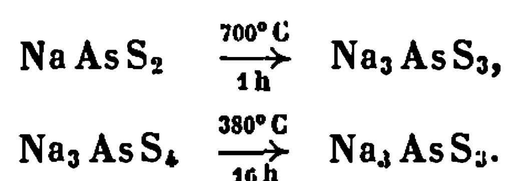


$$3\,NaAsS_2 \rightarrow Na_3AsS_3 + As_2S_3$$

qui permet de passer des méta aux pyro et aux orthoarséniates.

En résumé : Par action de l'hydrogène sulfuré sur les arséniates et arsénites ainsi que par synthèse directe, à partir de penta- et trisulfures d'arsenic et de sulfure bisodique anhydre, il est possible de préparer respectivement l'orthotétrathioarséniate et les méta et orthotrithioarsénites de sodium.

Contrairement à ce qui se passe pour les arséniates et les arsénites de sodium, les thioarsénites sont plus stables que les thioarséniates sous l'action de la chaleur. Les sels que nous avons préparés conduisent, en effet, par pyrolyse à l'orthotrithioarsénite :



$$NaAsS_2 \xrightarrow[1\,h]{700^\circ C} Na_3AsS_3,$$
$$Na_3AsS_4 \xrightarrow[16\,h]{380^\circ C} Na_3AsS_3.$$

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(¹) BERZELIUS, *Ann. Chim. Phys.*, 2-32, 1826, p. 179.
(²) H. GUÉRIN et M. PALAZZI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1102.
(³) H. WÜNSCHENDORFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 45, 1929, p. 889-896.
(⁴) J. ANGELI et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 713.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles,*
Faculté des Sciences d'Orsay,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du chlorure stanneux sur l'acide silico-molybdique : mise en évidence de composés silico-stanni-molybdiques réduits.* Note (*) de MM. **René Massart**, **Michel Fournier** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction de l'acide silico-12-molybdique par le chlorure stanneux conduit à un produit de réduction à 4 e^- (électrons), mais il y a en plus substitution du molybdène (probablement de 2 atomes) par l'ion stannique.

Il se forme auparavant un autre dérivé mixte, dont l'évolution vers le composé final est stoppée si l'on opère dans le dioxanne à 50 %.

La réduction de l'acide silicomolybdique, en particulier par $SnCl_2$, est habituellement utilisée pour doser le silicium sous forme d'hétéro-polyacides réduits fortement colorés en bleu [(1) à (13)]. Cependant, les dérivés ainsi obtenus, en particulier par Strickland (14), ne sont pas ceux mis en évidence par Souchay et Massart lors de la réduction *électrolytique* des acides isomères. Pour élucider ce point, nous avons étudié l'action spécifique de $SnCl_2$ sur les acides silicomolybdiques α et β.

En solution aqueuse (HCl M/2), cette action sur l'acide non réduit (Oα) conduit à un dérivé réduit bleu; le spectre de la solution évolue et l'équilibre est atteint après 24 h. La variation de la densité optique en fonction de la quantité de $SnCl_2$ ajouté, est linéaire jusqu'à 4 équiv. de réducteur par mole d'acide ($SnCl_2/O\alpha = 2$) valeur pour laquelle on observe une cassure. Le composé réduit obtenu, alors bien que correspondant à une réduction par $4e^-$, présente un spectre différent (*fig.* 1, courbe *a*) de celui de l'acide α-silicomolybdique réduit à $4e^-$ (IVα) (*fig.* 1, courbe *b*).

Cette différence se retrouve dans l'étude polarographique sur électrode de platine tournante : alors que le polarogramme de IVα (*fig.* 2, courbe *b*) se déduit de celui de Oα (*fig.* 2, courbe *a*) par une simple translation dans la région anodique, le polarogramme du dérivé réduit à l'aide de $SnCl_2$ (*fig.* 2, courbe *c*) présente deux vagues anodiques plus positives et une vague cathodique plus négative que celles du précédent.

Les recherches récentes sur les hétéropolyanions ont montré que dans leur structure, un ou plusieurs atomes Mo (W) pouvait être substitué par un élément de rayon voisin et susceptible d'adopter la même coordinence. Il était logique de supposer que, dans la réaction de Strickland, $SnCl_2$ avait pour but à la fois de réduire certain des atomes de Mo (VI) en Mo(V), puis de substituer Sn(IV) ainsi formé (et qui répond aux conditions précédentes), à un ou plusieurs atomes Mo (VI).

Pour le vérifier, nous avons fait réagir $SnCl_4$ sur IVα obtenu préalablement par réduction électrolytique. Le spectre et le polarogramme de IVα évoluent progressivement en fonction de l'addition de $SnCl_4$, et pour $SnCl_4/IV\alpha = 2$, le spectre de la solution est identique à celui

de la solution d'acide Oα réduit par 2 moles $SnCl_2$. Cette première étude montre ainsi l'existence d'un dérivé silicostannimolybdique réduit à $4e^-$ (B SnIVα). L'obtention d'un tel composé n'étant pas immédiate, nous avons suivi l'évolution du spectre et du polarogramme des solutions aussitôt après l'addition de 2 $SnCl_2$ sur Oα. Le polarogramme initial (*fig.* 2, courbe *d*) présente deux vagues anodiques très positives de 2 électrons et deux vagues cathodiques de 1 électron. La réaction est quantitative : le polarogramme de Oα a complètement disparu et celui de IVα n'apparaît à aucun moment. Ce polarogramme évolue avec le temps, et finalement on observe celui du dérivé B Sn IVα mis en évidence plus haut (*fig.* 2, courbe *c*).

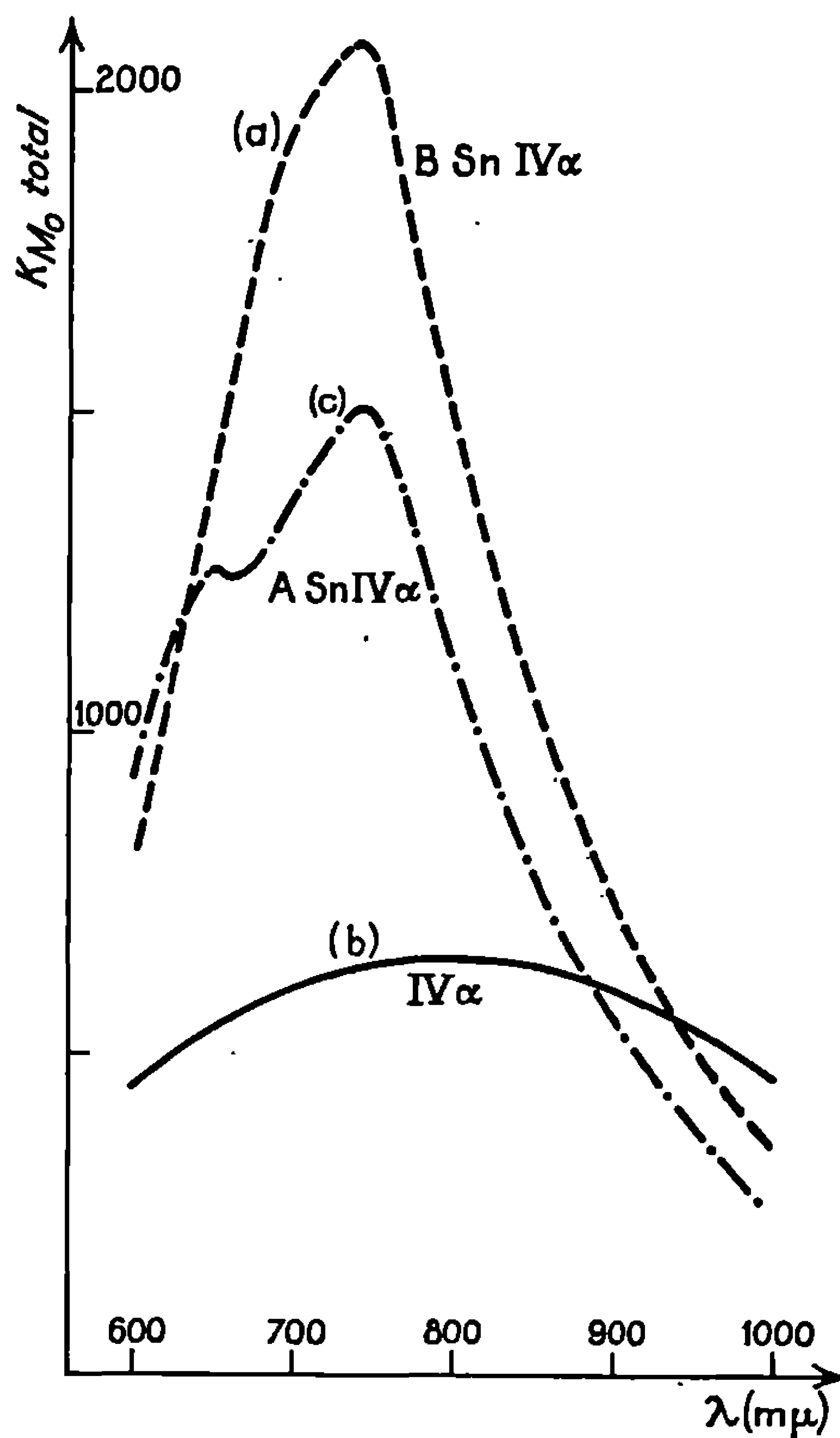


Fig. 1.

La réduction de Oα par $SnCl_2$ ne conduit donc pas au seul composé identifié précédemment : il apparaît d'abord un composé intermédiaire en solution aqueuse, que nous noterons A Sn IVα.

L'étude spectrophotométrique confirme l'existence de ces deux composés; le spectre initial, correspondant à A Sn IVα, présente deux maximums

(650 et 740 mμ) (*fig.* 1, courbe *c*) et durant la transformation A Sn IVα → B Sn IVα, les spectres passent par un point isobestique (640 mμ). La solution n'a donc renfermé, comme composés absorbant dans le visible : que A Sn IVα et B Sn IVα, à l'exclusion de IVα.

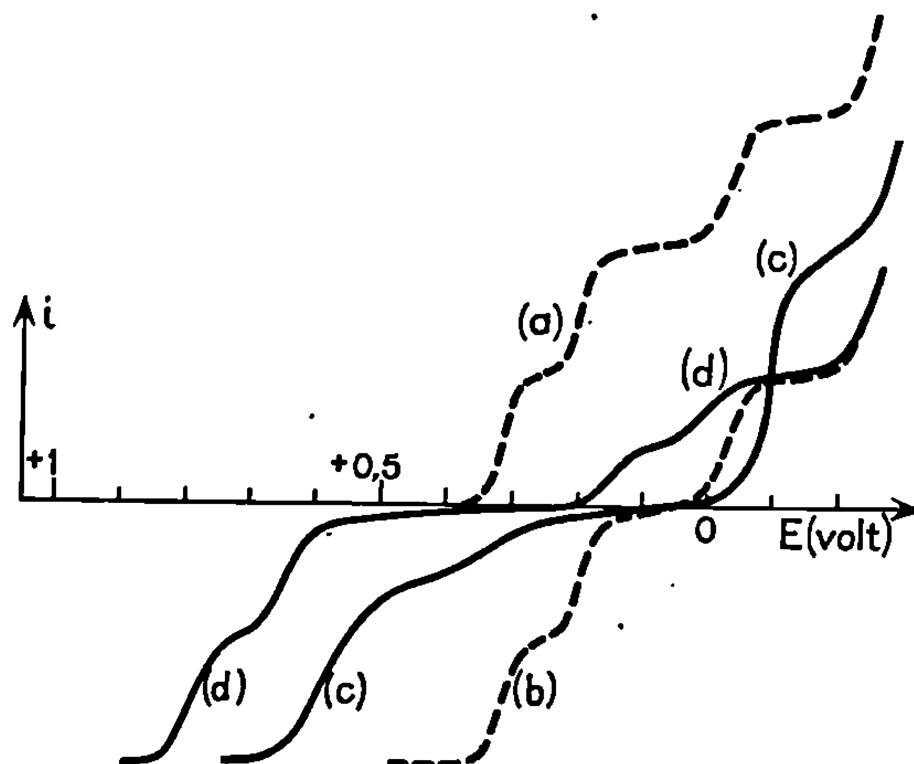


Fig. 2.

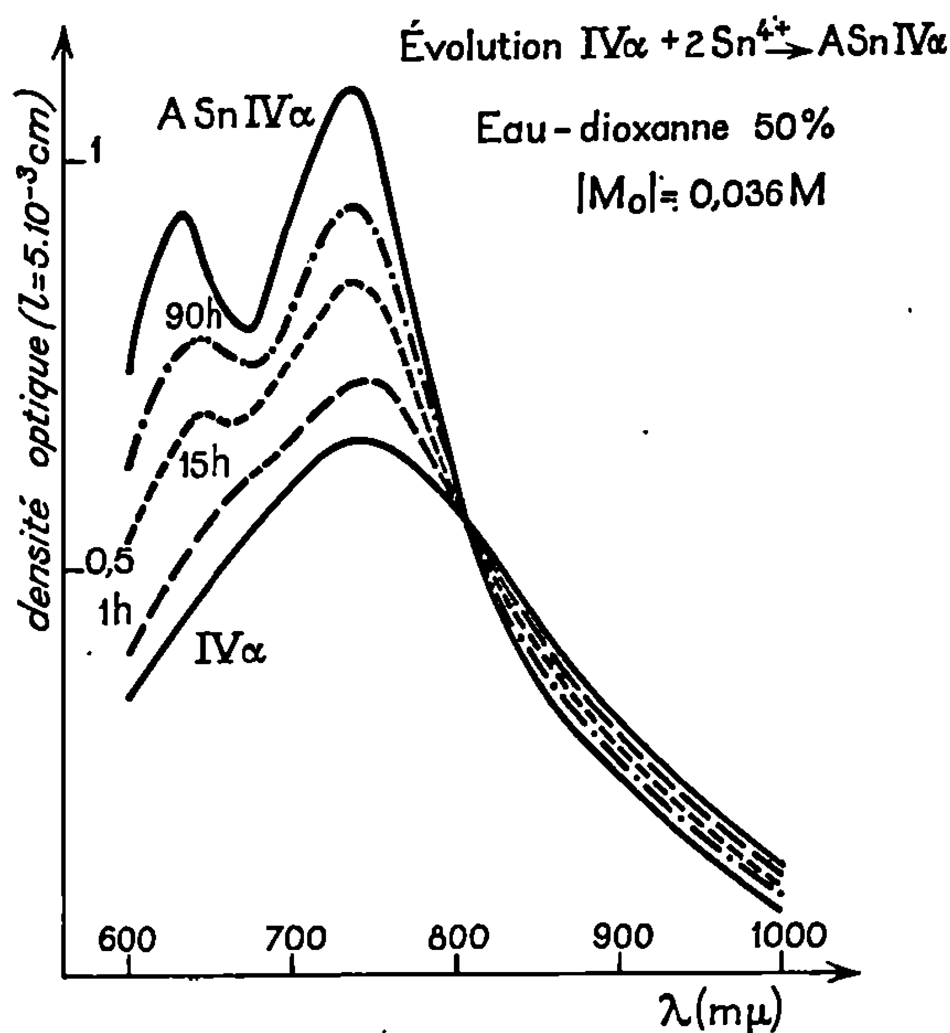


Fig. 3.

Le composé A Sn IV α a été stabilisé en milieu eau-dioxanne à 50 % ; les maximums sont légèrement déplacés par rapport à l'eau (630 et 730 mμ). De façon analogue à l'obtention de B Sn IVα en solution aqueuse, l'action de $SnCl_4$ sur IVα en milieu eau-dioxanne, conduit à A Sn IVα.

Sur la figure 3 représentant l'évolution du spectre de la solution, on observe un point isobestique (806 mμ) entre IVα et A Sn IVα.

L'oxydation de ces deux composés silicostanni-molybdiques n'a pas conduit aux dérivés non réduits correspondant aux vagues anodiques de A Sn IV α et B Sn IV α. On retrouve dans les deux cas le polarogramme de O α; les dérivés non réduits substitués par Sn ne sont donc pas stables.

La même étude a été effectuée dans le cas de l'acide β silicomolybdique (O β); l'étain n'a pas d'action spécifique et la réduction de O β par $SnCl_2$ conduit seulement aux dérivés réduits II β et IV β.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

(1) JEAN, *Chim. Anal.*, 37, 1955, p. 125 et 163.
(2) SONNENSCHEIN, *Z. Anal. Chem.*, 168, 1958, p. 18.
(3) JEFFERY et WILSON, *Analyst*, 85, 1960, p. 478.
(4) TAKAHASHI et MIYAKE, *Talanta*, 4, 1960, p. 1.
(5) FUKKER et HEGEDUS, *Mikrochimica Acta*, 1961, p. 227.
(6) ANDERSON, *Arkiv Kem.*, 19, 1962, p. 223.
(7) MALAPRADE, BURNEL et HAUDEN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3423.
(8) BRAICOVITCH et LANDI, *Métal Ital.*, 55, 1963, p. 349.
(9) MORRISON et WILSON, *Analyst*, 88, 1963, p. 88.
(10) SKUNDRIC et SKERLAK, *Glasmik Drustva Hemicara Tebnol. N. R. Bosne Hercegovine*, 12, 1963, p. 101.
(11) SUDAKOV, KLITINA et MASLOVA, *Zh. Anal. Khim.*, 21, 1966, p. 1089.
(12) SHAKHOVA, DOROKAVA et CHUYAN, *Zh. Anal. Khim.*, 21, 1966, p. 707.
(13) HAUDEN, *Thèse 3e Cycle*, Nancy, 1961.
(14) STRICKLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 876.
(15) SOUCHAY et MASSART, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1699.
(16) MASSART et SOUCHAY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4671.
(17) MASSART et SOUCHAY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1297.
(18) MASSART, *Comptes, rendus*, 261, 1965, p. 3137.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des sciences de Paris, 8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Liaisons* $M-X_3$ (X = Cl, Br, I) *dans les dérivés des métaux carbonyle*. Note (*) de MM. **Marek Pankowski** et **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'interaction des halogéno-complexes des types $Fe(CO)_{4-n}L_nX_2$, $CpFe(CO)_2X$ et $Mn(CO)_5I$ avec des halogènes X' d'électronégativité égale ou inférieure à celle de X fournit des complexes d'un type nouveau $Fe(CO)_{4-n}L_n(XX'_2)_2$, $CpFe(CO)_2XX'_2$ et $Mn(CO)_5I_3$, dans lesquels l'halogène entrant X'_2 se fixe par transfert de charge sur l'halogène déjà présent X, sans changer la configuration moléculaire.

La présente Note relate l'interaction avec les halogènes X_2(X = Cl, Br, I) des complexes $A-X[A = CpFe(CO)_2]$ et $B-X_2[B = Fe(CO)_{4-n}L_n]$. Ces complexes soumis à l'action d'halogènes X''_2 d'électronégativité supérieure à celle de X_2, échangent leur(s) halogène(s) pour donner les complexes $A-X''$ et $B-X''_2$, soit $CpFe(CO)_2X''$ et $Fe(CO)_{4-n}L_nX''_2$.

Les mêmes complexes A—X et $B-X_2$, soumis à l'action d'halogènes X'_2 d'électronégativité égale (X' = X) ou inférieure à celle de X_2, donnent des complexes P et Q que nous avons caractérisés de la façon suivante :

a. comme dans le premier cas, ils donnent lieu à des déplacements $\Delta\nu_{C-O}$ positifs et $\Delta\nu_{M-C}$ négatifs (tableaux I et II), mais plus faibles, ainsi qu'à des déplacements $\Delta\nu_{M-C-O}$ négatifs (tableau II). Les spectres infrarouges de P et Q sont semblables [(1), (2), (3)] (nombre et intensité des bandes) à ceux de A—X et $B-X_2$ dont ils dérivent. S'agissant de dérivés de métaux carbonyle, on en déduit que A—X et $B-X_2$ ont même configuration respectivement que P et Q;

b. l'équilibre suivant a été observé : à 25° on met en réaction une solution dans le cyclohexane de *trans*-$Fe(CO)_2L_2I_2$ ($\mathcal{D}_{2h}$) (4) et des volumes égaux de solutions, à concentration croissante, d'iode dans le cyclohexane : plus la concentration d'iode est élevée, plus la bande à 1985,3 cm^{-1} du nouveau complexe est intense et plus la bande B_{1u} à 1977,4 cm^{-1} de $B-X_2$ est faible; par dilution on observe le phénomène inverse : la formation de Q résulte donc d'un équilibre entre $B-X_2$ et I_2 d'une part, et Q d'autre part



$$B-X_2 + nI_2 \rightleftharpoons Q;$$

c. le complexe Q précédent peut être isolé par évaporation du solvant, mais il est très instable; l'élévation de température et le vide favorisent sa décomposition en $B-X_2$ et I_2. L'analyse chimique indique qu'avant sa décomposition ce complexe Q doit avoir la formule $B-X_6$;

TABLEAU I. — ν(C—O).

C_{2v}	*cis*-$Fe(CO)_4I_2$	2 131,0 F	2 086,7 TF	2 084,9 f	2 062,0 F
C_{2v}	*cis*-$Fe(CO)_4(I_3)_2$	2 134,5 F	2 093,2 TF	2 083,5 m	2 067 m
C_s	*cis*-$Fe(CO)_3LI_2$	2 091,7 F	2 044,0 F	2 014,0 F	–
C_s	*cis*-$Fe(CO)_3L(I_3)_2$	2 095 F	2 049 F	2 021 F	–
C_{2v}	*cis*-$Fe(CO)_2L_2I_2$	2 016,5 F	1 967,3 F	–	–
C_{2v}	*cis*-$Fe(CO)_2L_2(I_3)_2$	2 021,4 F	1 975,5 F	–	–
C_{2v}	*cis*-$Fe(CO)_2L_2Cl_2$	2 026,3 F	1 974,3 F	–	–
C_{2v}	*cis*-$Fe(CO)_2L_2(ClI_2)_2$	2 030,0 F	1 980,2 F	–	–
C_{2v}	*cis*-$Fe(CO)_2L_2(ClBr_2)_2$ (§)	2 030,8 F	1 980,5 F	–	–
C_{2v}	*cis*-$Fe(CO)_2L_2(Cl_3)_2$ (§)	2 033,5 F	1 984,9 F	–	–
D_{2h}	*trans*-$Fe(CO)_2L_2I_2$	–	1 977,4 TF	–	–
D_{2h}	*trans*-$Fe(CO)_2L_2(I_3)_2$	–	1 985,3 TF	–	–
D_{2h}	*trans*-$Fe(CO)_2L_2Br_2$ (*)	–	1 987,2 TF	–	–
D_{2h}	*trans*-$Fe(CO)_2L_2(Br_3)_2$ (*)	–	1 996,4 TF	–	–
C_{4v}	$Mn(CO)_5I$ (**)	2 125,0 f	2 043,0 TF	2 003,5 F	–
C_{4v}	$Mn(CO)_5(I_3)$ (**)	2 129 f	2 049 TF	2 010 F	–
	$CpFe(CO)_2I$	2 041,0 F	2 001,5 F	–	–
	$CpFe(CO)_2(I_3)$	2 048,5 F	2 010,5 F	–	–
	$CpFe(CO)_2Br$	2 048,5 F	2 007,5 F	–	–
	$CpFe(CO)_2(Br_3)$	2 054,0 F	2 015 F	–	–
	$CpFe(CO)_2(Br_5)$	2 069 F	2 029 F	–	–
	$CpFe(CO)_2Cl$	2 053,0 F	2 010,5 F	–	–
	$CpFe(CO)_2(ClI_2)$	2 058,5 F	2 018,5 F	–	–
	$CpFe(CO)_2(ClBr_2)$	2 057,0 F	2 017 F	–	–
	$CpFe(CO)_2(Cl_3)$	2 063 F	2 022 F	–	–

TABLEAU II.

		δ(Fe—C—O),	ν(Fe—C).			
C_{2v}	*cis*-$Fe(CO)_2L_2I_2$ (°)	620 F	591 TF	538 f	–	462 f
C_{2v}	*cis*-$Fe(CO)_2L_2(I_3)_2$ (°)	622 F	587 TF	537 f	–	459 f
D_{2h}	*trans*-$Fe(CO)_2L_2I_2$ (×)	612 F	586 F	–	–	485 F
D_{2h}	*trans*-$Fe(CO)_2L_2(I_3)_2$ (×)	606 F	583 F	–	–	485 F
	$CpFe(CO)_2I$ (×)	605 F	565 F	543 F	488 m	437 m
	$CpFe(CO)_2(I_3)$ (×)	602 F	561 F	537 F	483 m	437 m

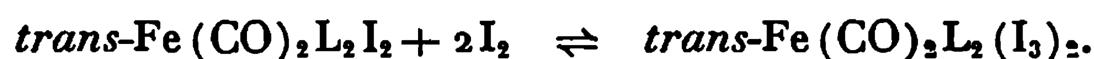
Solvant cyclohexane sauf : (*) CCl_4; (**) décaline. (°) CH_2Cl_2; (§) cétane; (×) KBr solide; $L = P(CH_3)_3$; $Cp = C_5H_5$.

d. la réaction entre $CpFe(CO)_2I$ et l'iode est réalisée en plaçant chacun de ces réactifs, l'iode étant en excès, dans une branche d'un tube en Y contenant de l'azote sous 0,3 atm, scellé et maintenu à 25° pendant 50 jours. La réaction s'arrête quand 1 mole de $CpFe(CO)_2I$ a absorbé 1 mole d'iode. Analyse du produit obtenu : $CpFe(CO)_2I_3$, calculé %, C 15,1; H 0,89; I 68,3; trouvé %, C 15,5; H 1,0; I 68,1. D'où la réaction



$$CpFe(CO)_2I + I_2 \rightleftharpoons CpFe(CO)_2I_3.$$

Le résultat obtenu en (*c*) peut maintenant être rapproché de celui-ci, et l'on peut écrire



$$trans\text{-}Fe(CO)_2L_2I_2 + 2I_2 \rightleftharpoons trans\text{-}Fe(CO)_2L_2(I_3)_2.$$

D'une façon générale :



$$Fe(CO)_{4-n}L_nX_2 + 2X'_2 \rightleftharpoons Fe(CO)_{4-n}L_n(XX'_2)_2.$$

Seuls les deux complexes P et Q précédents ont été isolés, ceux dérivant des complexes mères A—Br et B—Br_2 étant trop instables; ils sont cependant visibles à l'examen infrarouge (tableau I). On peut noter qu'un complexe-Br_3 a été identifié. De même l'existence du complexe $Mn(CO)_5I_3$ peut apporter une réponse au problème posé par Poë et al. [5].

La question qui se pose maintenant est de savoir quelle est la liaison de l'iode introduit au complexe mère. Le résultat (*a*) indique que les configurations de ces complexes sont les mêmes. Deux possibilités s'offrent : ou chaque molécule I_2 se lie à un groupe CO, ou elle se lie à l'atome d'iode déjà présent. Le premier cas serait celui d'un complexe à transfert de charge de CO vers I_2, analogue au complexe [6] acétone.I_2.

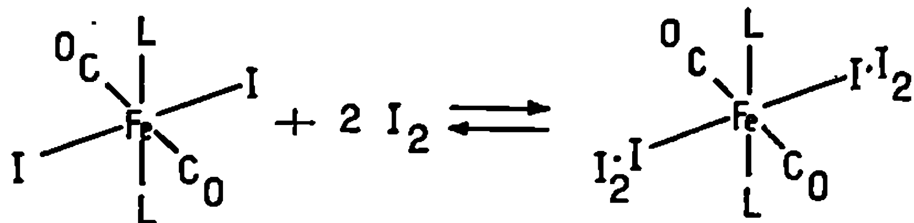
On devrait alors observer un $\Delta\nu_{C-O}$ négatif, ce qui est contraire à l'expérience. De plus, s'il s'agissait d'un tel complexe, $CpFe(CO)_2I$ et *trans*-$Fe(CO)_2L_2I_2$, possédant le même nombre de CO, devraient se combiner au même nombre de molécules I_2, ce qui à nouveau ne correspond pas à l'expérience.

Nous sommes donc amenés à définir les nouveaux complexes comme résultant de la liaison d'une molécule I_2 à un atome d'iode : ils sont ainsi localement des complexes par transfert de charge de I vers I_2.

S'il en est bien ainsi, ces complexes doivent présenter en ultraviolet les mêmes bandes de transfert de charge que celles qui sont caractéristiques des complexes I_3^- dans $[K]^+I_3^-$ ou [4] $[Fe(CO)_3L_2I]^+I_3^-$ par exemple; pour le premier elles sont situées [7] à 290 et 360 mμ dans le méthanol; pour le second à 292 et 360 mμ dans le méthanol, et 295 et 365 mμ dans le chloroforme. Dans le complexe $CpFe(CO)_2I_3$, il apparaît bien une bande forte à 367 mμ dans le chloroforme, absente dans $CpFe(CO)_2I$; l'autre bande, attendue à 295 mμ environ, existe aussi mais peut être due à l'iode présent en excès dans la solution (275 mμ).

Signalons enfin que l'ion I_3^- de $[Fe(CO_3L_2I]\,I_3$ n'introduit pas de perturbation dans les fréquences de vibration CO.

Toutes les observations précédentes indiquent que les complexes formés par interaction de $Fe(CO)_{4-n}L_nI_2$, $CpFe(CO)_2I$ et $Mn(CO)_5I$ avec I_2 contiennent des liaisons $I.I_2$:



A notre connaissance, ils constituent les seuls complexes par transfert de charge connus, entre un halogène déjà lié par covalence et une molécule

d'halogène libre. Les liaisons I—I—I sont très probablement linéaires comme dans I_3^-.

Enfin l'étude comparée des $\Delta\nu_{C-O}$ (tableau I) indique l'ordre de succession des halogènes X et X′ dans les complexes étudiés : l'halogène entrant X′ reste dans la partie périphérique de la molécule complexe.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

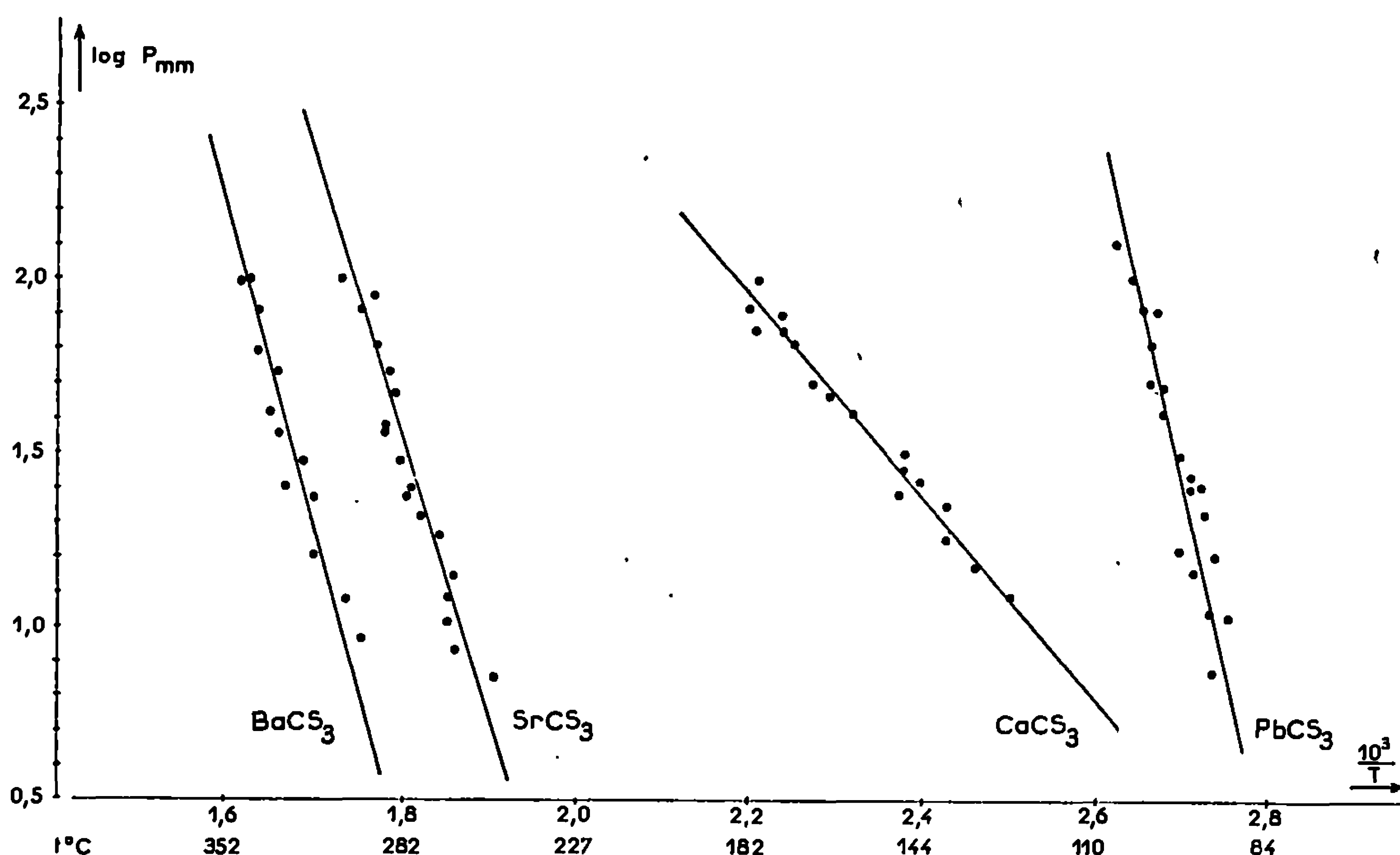
(1) M. Pankowski et M. Bigorgne, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 239.
(2) K. Noack, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 1847.
(3) M. A. Bennett et R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5560.
(4) M. Pankowski et M. Bigorgne (à paraître).
(5) L. I. B. Haines, D. Hopgood et A. J. Poë, *J. Chem. Soc.*, 1968, A, p. 421.
(6) D. L. Glusker, H. W. Thompson et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1407.
(7) C. K. Tinkler, *J. Chem. Soc.*, 1907, p. 996.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude thermochimique des trithiocarbonates alcalino-terreux et de plomb.* Note (*) de M. **Étienne Philippot** et Mlle **Michèle Conte**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse du trithiocarbonate de calcium en milieu ammoniac liquide. Détermination du mode de décomposition thermique des trithiocarbonates de calcium, strontium, baryum et plomb sous vide et en atmosphère inerte. Mesure des tensions de dissociation. Détermination des enthalpies et des entropies des réactions de décomposition, et des enthalpies de formation.

Les préparations des trithiocarbonates de baryum, strontium et plomb ont déjà fait l'objet de publications [(1), (2)]. La préparation du sel de calcium s'est révélée particulièrement délicate et a exigé une méthode originale, en milieu ammoniac liquide. Contrairement à ce que pensaient W. H. Hill et D. J. Salley (3), l'action du sulfure de carbone (amené par



un courant de gaz inerte) sur l'ammoniac liquide ne conduit pas à la formation de thiocarbamate d'ammonium mais à celle de trithiocarbonate et de sulfocyanure d'ammonium. Tous ces composés étant très solubles dans l'ammoniac liquide, la préparation du trithiocarbonate de calcium, dont la solubilité est faible, devient possible par une réaction d'échange. Nous partons, soit de calcium métallique, soit de nitrate de calcium. La purification du trithiocarbonate de calcium obtenu s'effectue par lavages répétés à l'ammoniac liquide.

Dans une première étude menée, soit sous vide, soit sous atmosphère de gaz inerte (azote « R »), l'analyse thermogravimétrique montre que la réaction de décomposition correspond à



$$MCS_{3\,sol} \rightarrow MS_{sol} + CS_{2\,gaz}^{\nearrow}$$

dans un domaine thermique bien défini où nous avons mesuré ensuite les tensions de dissociation en fonction de la température. Nous avons utilisé la méthode de Baur et Brunner ([4]) avec un dispositif analogue à celui de Gattow ([5]). L'étalonnage utilise la vaporisation du mercure et les tensions de dissociation du trithiocarbonate de baryum déjà mesurées par Gattow ([6]).

Pour chacun des sels étudiés, les points expérimentaux, obtenus en portant le logarithme de la pression, exprimée en atmosphère, en fonction de l'inverse de la température absolue, s'alignent sur une droite d'équation générale (*figure*) :

$$\log_{10} P_{atm} = -\frac{10^3}{T} A + B.$$

Voici les caractéristiques des droites correspondant aux différents sels étudiés :

$$BaCS_3 : \quad \log P_{atm} = -\frac{10^3}{T}\, 9{,}187 + 13{,}978;$$

$$SrCS_3 : \quad \log P_{atm} = -\frac{10^3}{T}\, 7{,}972 + 12{,}996;$$

$$CaCS_3 : \quad \log P_{atm} = -\frac{10^3}{T}\, 2{,}909 + 5{,}474;$$

$$PbCS_3 : \quad \log P_{atm} = -\frac{10^3}{T}\, 10{,}416 + 26{,}667.$$

A partir de l'équation de ces droites, il devenait possible de calculer, dans le domaine de température où ont été effectuées les mesures, les enthalpies et entropies de réaction ainsi que les enthalpies de formation des trithiocarbonates étudiés. Les données thermodynamiques nécessaires pour ces calculs ont été tirées des tables usuelles [(7), (8)].

Signalons que le calcul des enthalpies de formation est approché et néglige les corrections dues aux variations des chaleurs spécifiques des composés de la réaction en fonction de la température. Le tableau rassemble nos résultats :

TABLEAU.

	$BaCS_3$ ([6]).	$BaCS_3$.	$SrCS_3$.	$CaCS_3$.	$PbCS_3$.
ΔH_R (kcal.mole^{-1})........	45,2	42,05	36,5	13,3	47,7
	±1,5	±2,10	±1,5	±2,0	±3,0
ΔS_R (cal.°C^{-1}.mol^{-1})......	66,9	64,0	59,5	25,0	122,0
	±2,0	±3,0	±2,5	±3,0	±6,0
$\Delta H^f_{298°K}$ (kcal.mol^{-1}).......	—130,1	—120,5	—117,0	—95,75	— 42,6
	±3,0	±6,0	±9,0	±5,00	±3,5

(*) Séance du 25 novembre 1968.
(1) PHILIPPOT et MAURIN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1290.
(2) PHILIPPOT et MAURIN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 243.
(3) HILL et SALLEY, Amer. Pat., nº 2.235.747, 1939, C. 1941, II, p. 1328.
(4) BAUR et BRUNNER, *Helv. Chim. Acta*, 17, 1934, p. 258.
(5) GATTOW et SCHNEIDER, *Angew. Chem.*, 5, 1959, p. 189.
(6) GATTOW, *Pure and Appl. Chem.*, 2, 1961, p. 121.
(7) *Handbook of Chem. and Phys.*, 1963, p. 1917.
(8) KUBASCHEWSKI et EVANS, *La thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 220.

(*Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention d'aluminates de lanthanides.* Note (*) de MM. **Görgy Szabo** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

La pyrolyse de complexes citriques mixtes de citrates d'aluminium et d'éléments lanthanidiques permet d'obtenir à des températures relativement basses les différents aluminates déjà connus mais, de plus, des phases nouvelles telles que $SmAlO_3$ hexagonal et $Sm_4Al_2O_9$ vraisemblablement monoclinique. Elle précise en outre l'existence controversée du grenat $Gd_3Al_5O_{12}$.

Nous rappelons que les aluminates de lanthanides correspondent aux quatre catégories suivantes d'oxydes mixtes : 1° Ln_2O_3, $11\,Al_2O_3$ du type alumine β existant pour quelques lanthanides légers; 2° $Ln_3Al_5O_{12}$ du type grenat dont la formation est limitée aux lanthanides lourds, du terbium au lutécium ([1]); 3° $LnAlO_3$ du type perovskite mais dont il existe une maille hexagonale à basse température pour la série allant de l'europium à l'erbium ([2]); 4° $Ln_4Al_2O_9$ existant pour la série europium-ytterbium [([3]), ([4])] y compris $Y_4Al_2O_9$ de structure monoclinique ([5]).

Mettant à profit la pyrolyse de citrates complexes dans des conditions précises et principalement à températures modérées, nous avons pu synthétiser facilement tous ces oxydes mixtes. Nous insisterons surtout, dans la présente Note, sur les preuves de l'existence des phases nouvelles $SmAlO_3$ hexagonal, $Sm_4Al_2O_9$ monoclinique ainsi que du grenat $Gd_3Al_5O_{12}$ controversé.

1. *La phase hexagonale* $SmAlO_3$ résulte de la pyrolyse, selon une montée de température de 600°/h et sans dépasser 850°C, d'un complexe citrique mixte obtenu par évaporation d'une solution ammoniacale contenant les citrates $Sm(C_6H_5O_7)_3$ et $Al(C_6H_5O_7)_3$ en proportions équimoléculaires. Un maintien de quelques heures à 750°C du produit de cette pyrolyse suffit à conférer au solide un état de cristallisation permettant l'indexation du diagramme de poudre dont les caractéristiques figurent sur le tableau I.

Les paramètres de cette maille hexagonale, calculés par la méthode des moindres carrés sont : $a = 3{,}785 \pm 0{,}005$ Å; $c = 10{,}56 \pm 0{,}02$ Å; $c/a = 2{,}790$. Ces valeurs concordent parfaitement avec celles que l'on obtient par extrapolation en fonction des rayons ioniques, des paramètres d'aluminates hexagonaux voisins $EuAlO_3$, $GdAlO_3$ et $DyAlO_3$ ([2]).

TABLEAU I.

Distances interréticulaires observées et calculées pour $SmAlO_3$.
Chambre à focalisation; $\lambda CuK_\alpha = 1,5418$ Å.

h k l.	d_{obs}(Å).	d_{calc}(Å).	I.	h k l.	d_{obs}(Å).	d_{calc}(Å).	I.
0 0 2...	5,28	5,28	F	2 0 0...	1,639	1,639	tf
1 0 0...	3,286	3,279	F	2 0 2...	1,567	1,565	f
1 0 1...	3,142	3,131	f	1 0 6...	1,549	1,550	f
1 0 2...	2,786	2,785	F	1 1 4...	1,539	1,538	f
0 0 4...	2,640	2,640	f	2 0 4...	1,391	1,392	f
1 0 4...	2,057	2,057	m	2 1 0...	1,238	1,239	m
1 1 0...	1,893	1,893	m	2 1 2...	1,206	1,206	F
1 1 2...	1,783	1,783	f				

TABLEAU II.

Analyse thermique différentielle.

Aluminate de	Sm.	Eu.	Gd.	Dy.
Température du 1er pic (°C)	860	870	880	890
Température du 2e pic (°C)	920	960	990	1070

Ces phases hexagonales métastables se transforment en phases perovskites à une température d'autant plus basse que le rayon ionique du lanthanide est plus élevé. Lorsqu'on soumet en effet à l'analyse thermique différentielle (montée de 600°/h) les résidus de pyrolyse (obtenus à 700°C) des citrates mixtes Al-Sm, Al-Eu, Al-Gd et Al-Dy, on observe deux pics exothermiques très aigus dont le premier correspond à la cristallisation de la phase hexagonale et le second à sa transformation en phase perovskite. Le tableau II où figurent les positions de ces pics indique clairement le resserrement du domaine d'existence de la phase hexagonale au fur et à mesure que s'accroît le rayon ionique de l'élément lanthanidique et le peu de chances que l'on a d'observer la phase hexagonale lorsqu'on prépare cet aluminate $SmAlO_3$ par la voie classique (réaction mutuelle des oxydes à des températures d'au moins 1400°C).

2. *La phase pure* $Sm_4Al_2O_9$ peut être obtenue par pyrolyse (montée de 600°/h jusqu'à 1000°C avec maintien quelques heures à cette température pour parfaire l'organisation cristalline) d'un complexe citrique mixte résultant de l'évaporation d'une solution ammoniacale contenant 2 moles de citrate de samarium pour une mole de citrate d'aluminium et une mole de citrate d'ammonium.

Le diagramme de poudre d'une telle phase dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III est très semblable à celui de la phase $Y_4Al_2O_9$ considéré comme monoclinique [5]. A partir de 1100°C on constate que cet aluminate se décompose suivant la réaction



$$Sm_4Al_2O_9 \rightarrow 2\,SmAlO_3\,(\text{perovskite}) + Sm_2O_3\,(\text{monoclinique}).$$

Cette transformation demeure lente puisqu'après un chauffage du produit initial à 1500°C pendant 4 h il subsiste encore sur le diagramme de poudre quelques raies de $Sm_4Al_2O_9$ à côté de celles des produits de décomposition.

3. *La phase grenat* $Gd_3Al_5O_{12}$ a été obtenue par Bertaut et Forrat ([6]); elle n'a pu être synthétisée par voie hydrothermale ([1]) et divers auteurs [([3]), ([4])] affirment que les grenats $Ln_3Al_5O_{12}$ ne peuvent être obtenus qu'avec les lanthanides de rayons ioniques inférieurs à celui du galodinium.

TABLEAU III.

$Sm_4Al_2O_9$; 1000°C; Monochromateur, CrK_α; $\lambda = 2{,}2909$ Å.

d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
7,57	F	2,577	m	1,906	m
5,31	f	2,533	f	1,865	m
4,76	m	2,507	f	1,854	m
4,66	f	2,346	m	1,838	f
3,767	f	2,331	m	1,829	f
3,399	m	2,190	f	1,815	f
3,112	tF	2,103	m	1,786	tf
2,990	m	2,089	f	1,775	tf
2,959	m	2,077	m	1,765	m
2,951	F	2,029	f	1,758	m
2,680	m	2,020	tf	1,742	f
2,605	m	1,984	tf		

La pyrolyse des complexes citriques mixtes renfermant 3 Ln pour 5 Al conduit, à 900°C aux grenats $Ln_3Al_5O_{12}$ lorsque Ln = Dy, Y ou Yb; dans le cas du galodinium, on obtient, dans ces conditions, un mélange de $GdAlO_3$ hexagonal et d'alumine amorphe. En portant ce mélange à plus haute température on voit se former le grenat $Gd_3Al_5O_{12}$ qui se présente sous forme de phase pure après un chauffage à 1200°C pendant 18 h. Cette phase grenat portée ensuite à 1500°C se décompose progressivement en aluminate $GdAlO_3$ perovskite et alumine corindon. Ces observations permettent de comprendre pourquoi la plupart des auteurs ont échoué dans leurs tentatives de synthèses de $Gd_3Al_5O_{12}$ par réaction des oxydes à haute température.

Le diagramme de poudre de notre grenat $Gd_3Al_5O_{12}$ obtenu à 1200°C nous a permis de calculer le paramètre de la maille élémentaire de son réseau. La valeur $a = 12{,}110 \pm 0{,}004$ Å concorde parfaitement avec celle indiquée par Bertaut et Forrat ([6]) et avec la valeur extrapolée, en fonction du rayon ionique, d'après les résultats de Rubinstein et Barns ([7]) sur les grenats de Tb, Dy, Ho, Er, Tm.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

([1]) B. V. Mill, *Kristallographya*, 12, 1967, p. 158.

([2]) F. Bertaut et J. Mareschal, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 867.

(3) I. Warshaw et R. Roy, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 38, 1959, p. 169; *J. Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 179.
(4) S. H. Schneider, R. S. Roth et J. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 65 A, 1961, p. 345.
(5) J. W. Reed et A. B. Chose, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 812.
(6) F. Bertaut et F. Forrat, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1219.
(7) C. B. Rubinstein et R. L. Barns, *Amer. Mineralogist.*, 49, 1964, p. 1489.

*(Chaire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918, 69-Villeurbanne, Rhône.)*

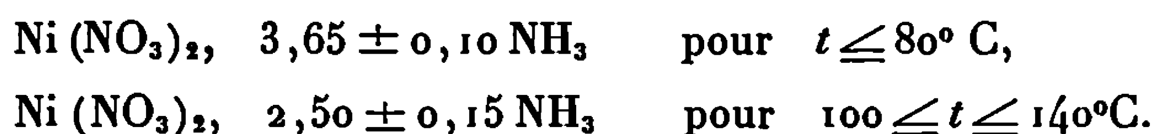
CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des solides engendrés par la décomposition du nitrate de nickel II hexammine.* Note (*) de MM. **Michel Prost** et **Jacques Robin**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les étapes intermédiaires de la pyrolyse sous vide dynamique du nitrate de nickel II hexammine sont séparées par l'emploi de la thermogravimétrie isotherme. L'évolution de la structure des solides engendrés est étudiée par radiocristallographie et deux phases intermédiaires sont mises en évidence.

La décomposition sous vide dynamique du nitrate de nickel II hexammine, décrite dans une Note précédente (1), avait permis de mettre en évidence, pour des températures inférieures à 200°C deux pseudo-paliers correspondant à des solides moins amminés que le solvate de départ.

Nous avons repris ces essais, mais en opérant alors à température constante, dans le but de préciser les conditions d'obtention d'ammines inférieures et leur composition.

Nous avons constaté que la thermolyse isotherme se produit de façon sensible dès 35°C; elle est très lente à cette température et ne devient susceptible d'un enregistrement continu que vers 65°C. On peut alors tracer systématiquement de 5 en 5°C un réseau d'isothermes de décomposition jusqu'à 140°C, limite d'existence de l'état solide dans ces conditions expérimentales. Dans tous les cas, les thermolyses ont été poursuivies jusqu'à poids constant et les résidus soumis aux analyses chimique et radiocristallographique. L'analyse chimique montre qu'il ne se produit pas de dénitration appréciable. L'évolution du rapport molaire $NH_3/Ni(NO_3)_2$ en fonction de la température conduit à formuler le terme de la réaction comme



$$Ni(NO_3)_2,\ 3{,}65 \pm 0{,}10\ NH_3 \quad \text{pour} \quad t \leq 80°\ C,$$
$$Ni(NO_3)_2,\ 2{,}50 \pm 0{,}15\ NH_3 \quad \text{pour} \quad 100 \leq t \leq 140°C.$$

Il correspond à une teneur en ammoniac intermédiaire et non reproductible pour les températures comprises entre 80 et 100°C.

Les diagrammes de diffraction X des différents solides engendrés ont été réalisés par la méthode des poudres avec le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda = 1{,}5405$ Å) sur un appareil C. G. R. Cristallobloc 30. Le goniomètre est équipé d'un compteur proportionnel à flux gazeux argon-méthane. L'échantillon est maintenu entre deux feuilles de mylar et examiné par transmission. Les différents enregistrements effectués à la vitesse de 3°/mn entre 3 et 35 degrés θ traduisent en général une mauvaise cristallisation de ces solides.

Les résidus obtenus à température inférieure à 80°C présentent une structure A différente de celle de l'hexammine de départ. Les raies de cette

structure A apparaissent en nombre et intensité croissants avec la température. La séquence correspondante des raies de diffraction X est la suivante:

d (Å) : 5,8 TF, 5,5 F, 5,2 TF, 4,9 TF, 3,9 m, 3,8 m, 3,46 TF, 3,16 f, 3,06 TF, 2,89 TF, 2,66 F, 2,47 f, 2,39 f, 2,25 m, 2,15 m, 1,98 tf, 1,83 tf, 1,80 f, 1,73 tf, 1,68 tf, 1,36 f.

On remarque aussi parfois quelques raies d'une seconde structure B, très bien définie, et seule observable à 100° :

d (Å) : 5,2 m, 4,7 TF, 4,1 F, 3,48 f, 3,07 TF, 2,76 f, 2,72 tf, 2,54 m, 2,37 f, 2,30 m, 2,14 f, 2,02 f, 1,86 tf, 1,52 tf.

Cette structure se conserve entre 100 et 140°C. Toutefois, au terme de la décomposition entre 120 et 140°C subsistent des raies de A qui témoignent d'un ralentissement de la réaction. Des diffractogrammes d'échantillons prélevés à différents temps de réaction et refroidis rapidement confirment ce phénomène. Ceci conduit à penser que la phase de structure B produit à ces températures un effet inhibiteur sur la décomposition de la phase de structure A. Enfin, dans le domaine 80-100°C, la structure du solide final est très imprécise : il semble que la perte de cristallinité observée soit due à la destruction de A sans que soit encore véritablement réalisée l'édification de B.

Il semble surprenant de constater que l'on obtienne par thermolyse isotherme des composés renfermant un nombre non entier de moles d'ammoniac par mole de nitrate, et non des ammines inférieures parfaitement bien définies; des résultats similaires ont cependant été enregistrés par Remy (2) lors de l'étude des ammines des chlorures de zinc, cadmium, manganèse et nickel, alors que les ammines stœchiométriques correspondantes se révélaient généralement d'obtention très difficile. Il est possible que nous ayons affaire à des mélanges d'ammines inférieures en proportions sensiblement définies et différentes suivant les domaines de températures indiqués. D'autres études sont en cours en vue de préciser la nature de ces solides.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) M. Prost, H. Charcosset et J. Robin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 888.
(2) F. Remy, *Thèse*, Besançon, 1967.

(*Laboratoire de Chimie industrielle et analytique, Institut national des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'union labile de l'oxygène au carbone en séries hétérocycliques pentagonales. Un nouveau photooxyde fugace, celui de la* N-*phényllophine.* Note (*) de M. ANDRÉ RANJON, présentée par M. Charles Dufraisse.

La N-phényllophine, I, forme, en éther, un photooxyde fugace, II, totalement dissocié à la température ordinaire. Il fixe un acide fort en donnant un sel hydroperoxydique, V, hydrolysable en H_2O_2 et sel hydroxylique, VI. Celui-ci s'hydrolyse avec formation de benzile et de N-phénylbenzamidine, VII. En chloroforme, la photooxydation, par l'intermédiaire du même photooxyde, donne la N-phényl N N'-dibenzoylbenzamidine, IV. On en conclut que le peroxyde primaire a la constitution endoperoxydique normale.

Dans une Note précédente ([1]), on a montré que le photooxyde fugace du pentaphénylpyrrole, IX, devait avoir la constitution normale d'un photooxyde, c'est-à-dire épidioxyde, X, et l'on a supposé qu'il devait en être de même dans d'autres cas de cycles pentaatomiques semblables, en particulier dans la série de l'imidazole. C'est pourquoi, faisant suite à nos essais sur le pentaphénylpyrrole, nous avons étudié la photooxydation de la phényllophine, I.

Cette réaction avait été effectuée antérieurement par Martel ([2]). Cet auteur a montré que l'irradiation de la phényllophine, par une source ultraviolette, et en solution benzénique, conduisait à un isomère du photooxyde : la N-phényl N N'-dibenzoylbenzamidine, IV, dont le premier, il a fait la synthèse ([2]). Mais, il ne lui a pas été possible de mettre en évidence la formation intermédiaire du photooxyde vrai, II. Reprenant le travail, on a observé des résultats très variables, suivant le solvant et suivant les conditions.

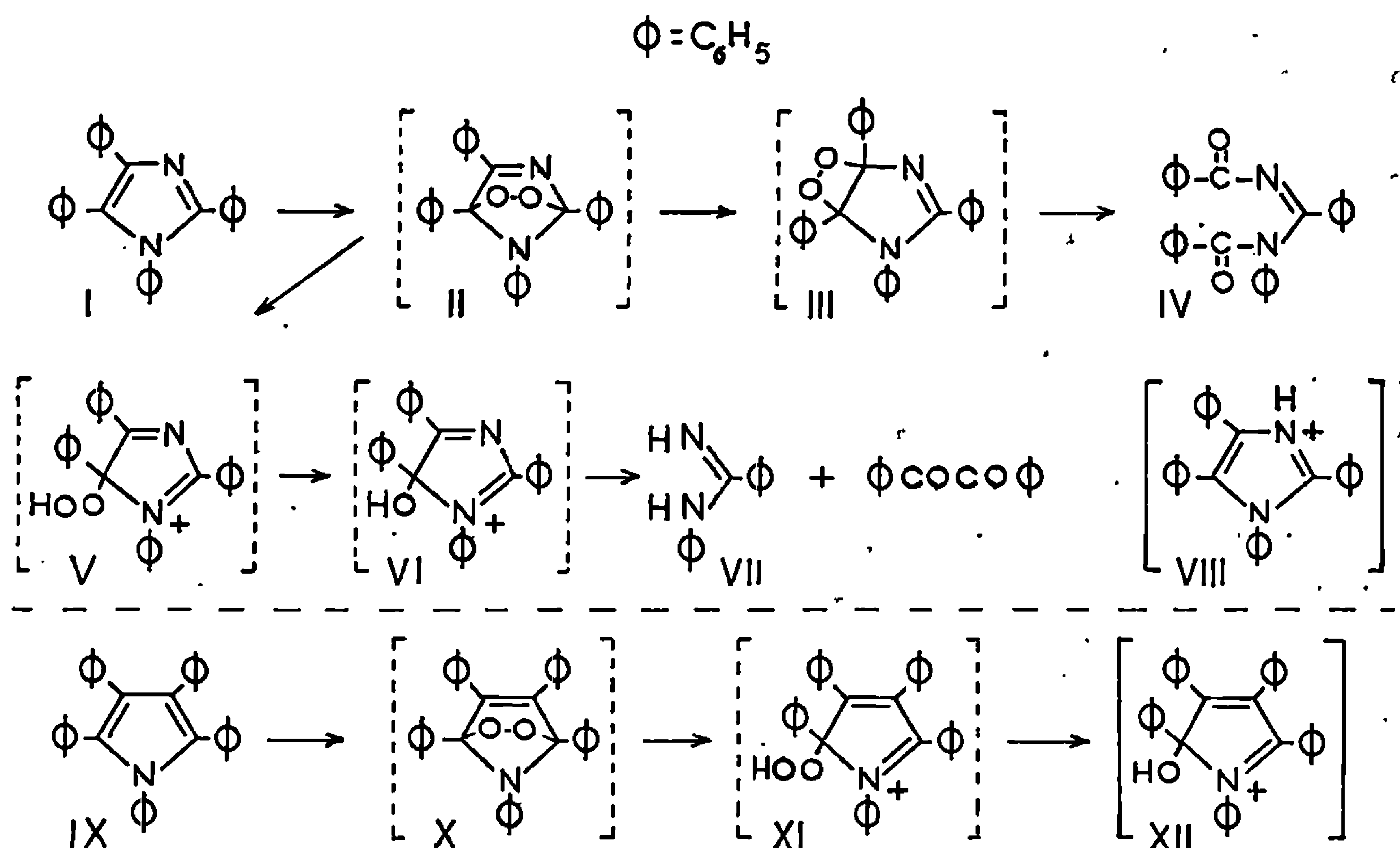
A. IRRADIATION EN ÉTHER. — Lorsqu'on irradie une solution de phényllophine, en présence d'un sensibilisateur, l'hétérocoerdianthrone ([3]), à la température ordinaire ou à basse température (vers — 60°), on retrouve, après traitement, le corps initial sensiblement inaltéré. Ceci laisserait supposer qu'aucune réaction ne s'est produite.

En fait, si, dès la fin de l'irradiation à froid (— 60°), on verse une solution réductrice refroidie, iodure en solution méthanolique acidulée, on constate un pouvoir oxydant correspondant à 93 % d'un atome d'oxygène actif. Cette expérience prouve, comme dans le cas du pentaphénylpyrrole ([1]), qu'un peroxyde s'est formé, qu'il est fugace et qu'il ne peut avoir que la constitution normale, II, avec les oxygènes liés aux carbones 2 et 4.

Ce photooxyde est tellement peu stable qu'on n'a pas réussi à l'entrevoir à l'état cristallisé. Cependant, on l'a mis directement en évidence en suivant la marche de sa dissociation à — 60°, par des mesures de son pouvoir

oxydant, qui est encore de 80 % après 45 mn. Il est donc nettement moins fragile que son correspondant pyrrolique, X, dont la dissociation, à la même température, atteint 50 % en une dizaine de minutes.

De la liqueur provenant de la réduction, on isole du benzile (80-90 % de la théorie), de la N-phénylbenzamidine, VII (75 %), et de faibles quantités de benzamide, benzanilide et N-phényllophine, I (5 % au maximum pour l'ensemble de ces trois corps), le troisième, I, résultant d'une dissociation.



L'addition d'un acide fort, acide *p*-toluènesulfonique, immédiatement après l'irradiation à basse température provoque la formation d'un précipité jaune.

Par un lent réchauffement à la température ordinaire, on constate la disparition de celui-ci, la décoloration totale de la solution et l'apparition de cristaux incolores, qui sont le sel de la N-phénylbenzamidine, VII. De la liqueur, qui est restée peroxydique, on isole, comme par réduction directe immédiate, du benzile et de très faibles quantités de benzamide et benzanilide.

D'un autre côté, le précipité jaune, filtré à froid et séché rapidement, présente une nette réaction acide, et un pouvoir oxydant notable, de l'ordre de 40 %.

Par analogie avec les résultats obtenus dans le cas du pentaphénylpyrrole [1], on peut interpréter les observations précédentes de la façon suivante :

1° il faut considérer le précipité jaune comme le sel d'un cation hydroperoxydique, V, correspondant au cation XI en série pyrrolique.

2° le cation V doit être facilement hydrolysable, tout comme l'était le pyrrolique XI, pour donner un cation hydroxylique, VI, analogue au pyrrolique XII, et de l'eau oxygénée. Mais, à la différence du pyrrolique XII, le nouveau cation, VI, instable lui, subirait une coupure hydrolytique, avec formation des composés séparés, soit : benzile et N-phénylbenzamidine, VII. Ainsi s'expliqueraient les phénomènes de coloration, c'est-à-dire précipitation jaune par les acides, et disparition de la couleur par retour à la température ordinaire.

B. Irradiation en chloroforme. — Dans ce solvant, à la température ordinaire, le sensibilisateur (hétérocoerdianthrone) disparaît, comme par irradiation en éther, en moins de 10 mn. On isole, après traitement, 50 % de phényllophine régénérée, mais, à l'encontre de l'opération en éther, il se forme 50 % d'un isomère stable du photooxyde, la N-phényl N, N'-dibenzoylbenzamidine, IV.

D'un autre côté, par un essai à basse température, suivi de réduction à froid, on constate la présence d'un pouvoir oxydant nettement supérieur à 50 %. Ceci semble être la preuve que les deux produits résultant de la première expérience sont issus du photooxyde normal, II. Le premier par dissociation pure et simple; quant au second, IV, il doit provenir d'une scission classique d'un peroxyde intermédiaire supposé, III, résultant d'une isomérisation du photooxyde II.

Si l'on remplace l'hétérocoerdianthrone par un sensibilisateur non photooxydable, la phényllophine régénérée doit disparaître petit à petit, par un processus cyclique de photooxydation et de dissociation partielle. C'est ce qui se passe par l'emploi du bleu de méthylène, mais avec une durée d'irradiation beaucoup plus longue, de l'ordre de 35 à 40 mn, pour arriver jusqu'à la disparition totale de la phényllophine. Le seul corps obtenu est alors la N-phényl N, N'-dibenzoylbenzamidine, IV (92 %), sans trace de produit de départ.

L'influence de la polarité du solvant apparaît, ici, bien moins marquée qu'elle ne l'était en série pyrrolique ([1]), puisque l'évolution du photooxyde II, dans le chloroforme, s'effectue, de façon à peu près équivalente, par dissociation et par coupure hétérolytique.

On a songé à opérer en milieu acide, comme on avait fait avec le pentaphénylpyrrole, IX, avec l'espoir d'avoir précipitation, au moins éphémère, du sel peroxydique, V. Malheureusement, la phényllophine, beaucoup plus basique que le pentaphénylpyrrole, donne, avec un acide fort, un sel incolore bien cristallisé. insoluble dans l'éther, ce qui exclut l'opération dans ce milieu. Dans le chloroforme, où les sels sont solubles, ils résistent à la photooxydation, contrairement à ce que leur constitution diénique, VIII, aurait donné à penser; je me préoccupe d'en chercher la raison.

Dans leur ensemble, les faits décrits prouvent que le photooxyde *primaire* de la N-phényllophine a bien la constitution normale d'un épidioxyde, II.

Ainsi se trouve confimée la conclusion antérieure (1), tendant à attribuer la même structure endoperoxydique à tous les photooxydes hétérocyclopentadiéniques, même dans les cas [(3), (5), (6)] où le produit effectivement isolé se trouve être hydroperoxydique; celui-ci résulte alors d'une isomérisation du photooxyde *primaire*, endoperoxydique.

Données expérimentales. — Les techniques de photooxydation et de réduction à basse température sont celles qui ont été utilisées pour les polyphénylfurannes (4); concentration 1 ‰.

Photooxydation en éther. — A température ordinaire, pour 100 mg de phényllophine, la photooxydation dure 7 à 8 mn; on retrouve 96 mg de I. A — 60°, la durée d'irradiation est de 4 à 5 mn, Rdt en peroxyde 93 %. Dans la solution conservée à — 60° : Rdt 87 % après 20 mn, 80 % après 45 mn. A partir de 200 mg de I, on isole 90 mg de benzile et 79 mg de N-phénylbenzamidine.

Photooxydation en chloroforme. — A température ordinaire, elle dure 35 à 40 mn, pour 120 mg de I et 1,2 mg de bleu de méthylène. On isole 122 mg de N-phényldibenzoylbenzamidine, IV, F_{inst} 142-144° [F_{inst} 144-145° (2)].

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) Ch. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 310.
(2) J. Martel, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1959, p. 43.
(3) Ch. Dufraisse, G. Rio, A. Ranjon et O. Pouchot, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3133.
(4) Ch. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 516.
(5) J. Sonnenberg et D. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5685.
(6) E. H. White et M. J. C. Harding, *Ibid.*, p. 5687.

(Laboratoire de l'École Pratique des Hautes Études, Service de Chimie organique des Hormones, Collège de France, place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de la benzo [g] isoquinoléine.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Bernard Bonte**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Description de quelques dérivés de la benzo [g] isoquinoléine correspondant aux enchaînements isoquinoléiques et anthracéniques : hydrogénation du noyau pyridinique, condensation avec le phénylisocyanate et le cétène, oxydation en quinone et dérivés de ce produit.

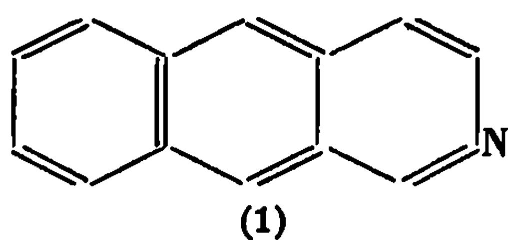
La benzo [g] isoquinoléine ou β-azanthracène (1), bien que facilement accessible, est un produit ayant fait l'objet d'études très restreintes et déjà anciennes [(1), (2)]. Ce composé, benzologue linéaire de l'isoquinoléine, possède les propriétés de cet hétérocycle et des anthracènes dont certaines font l'objet de cette Note.

Mentionnons d'abord qu'il est extrêmement sensible à l'action des réactifs chimiques mais qu'il est très stable à la chaleur puisqu'on l'obtient en même temps que l'α-azanthracène, par cyclisation déshydrogénante, à 800°, en présence de cuivre, d'un mélange des α- et γ-(o) xylylpyridines.

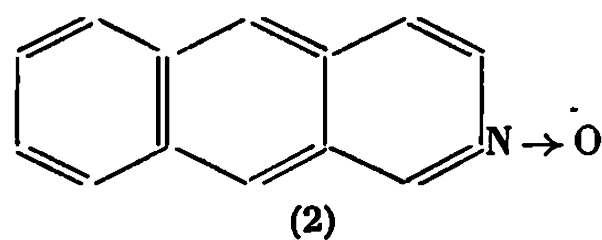
Quelques propriétés isoquinoléiques sont d'abord signalées ci-après. La formation de sels, chlorhydrate, picrate, iodométhylate (2), monosulfométhylate, $C_{15}H_{15}NO_4S$, F_{inst} 214° (éthanol), n'offre aucune particularité. Il en est de même du N-oxyde (2), $C_{13}H_9NO$, F_{inst} 163° (benzène), obtenu par action de l'eau oxygénée en milieu acétique. Le chlore, à froid, donne un perchlorure, instable, qui ne permet pas de poursuivre, dans de bonnes conditions, l'halogénation par substitution.

L'hydrogénation catalytique de la benzo [g] isoquinoléine (Pd 10 % sur Al_2O_3 dans le tétrahydrofuranne ou Ni Raney en milieu benzénique) est facile (à froid et à la pression ordinaire) et fournit le dérivé tétrahydrogéné pyridinique, à savoir : la tétrahydro-1.2.3.4 benzo [g] isoquinoléine (3), $C_{13}H_{13}N$, F_{inst} 121° (éther de pétrole). Ce composé fournit un certain nombre de dérivés N-substitués énumérés ci-après : acétyl (4) (obtenu avec l'anhydride acétique ou le cétène), $C_{15}N_{15}NO$, F_{inst} 157° (cyclohexane); méthylcarbamoyl (5), $C_{15}H_{16}N_2O$, F_{inst} 190° (benzène); phénylcarbamoyl (6), $C_{20}H_{18}N_2O$, F_{inst} 198° (benzène); méthylthiocarbamoyl (7), $C_{15}H_{16}N_2S$, F_{inst} 228° (méthanol); phénylthiocarbamoyl (8), $C_{20}H_{18}N_2O$, F_{inst} 202° (benzène); tous ces dérivés des acides carbamique et thiocarbamique sont obtenus simplement par addition des isocyanates et isothiocyanates en milieu benzénique.

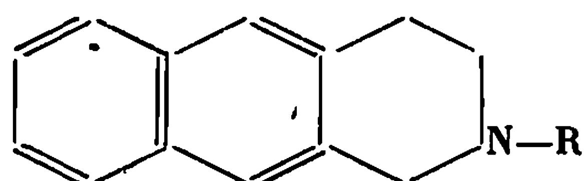
Tandis que le cétène et les isocyanates de méthyle et de phényle réagissent facilement sur le dérivé tétrahydrogéné précédent, le comportement de ces réactifs méritait d'être essayé avec la benzo [g] isoquinoléine elle-même. En effet, des travaux très récents ont montré que l'isoquinoléine fournit



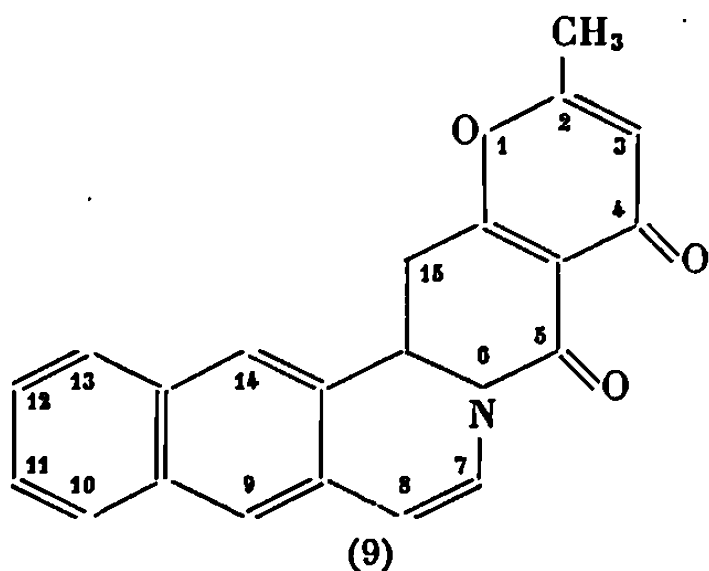
(1)



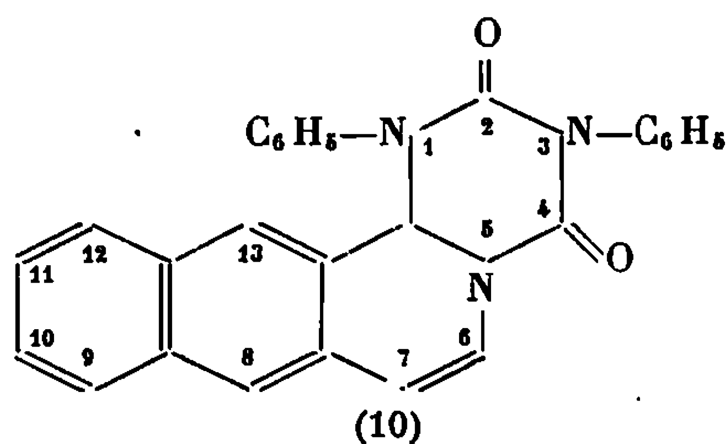
(2)



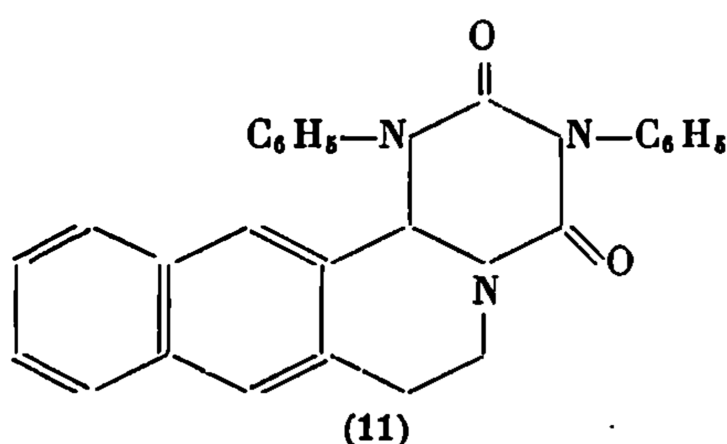
(3) R = H (6) R = $CONHC_6H_5$
(4) R = $COCH_3$ (7) R = $CSNHCH_3$
(5) R = $CONHCH_3$ (8) R = $CSNHC_6H_5$



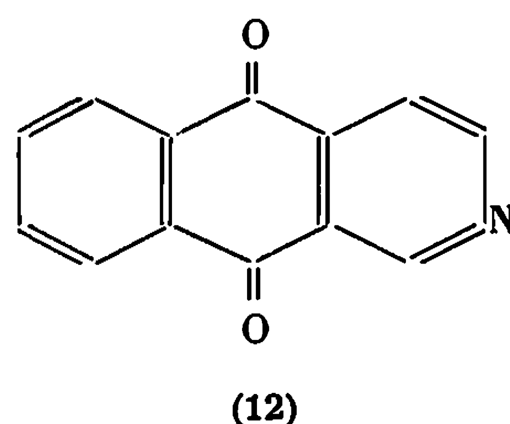
(9)



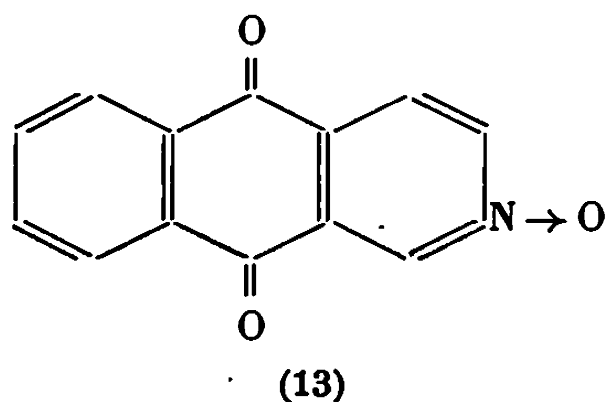
(10)



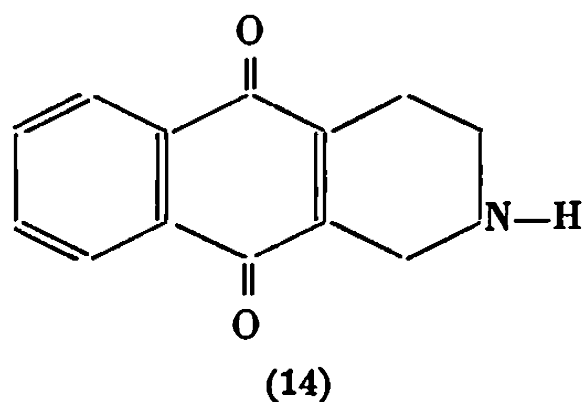
(11)



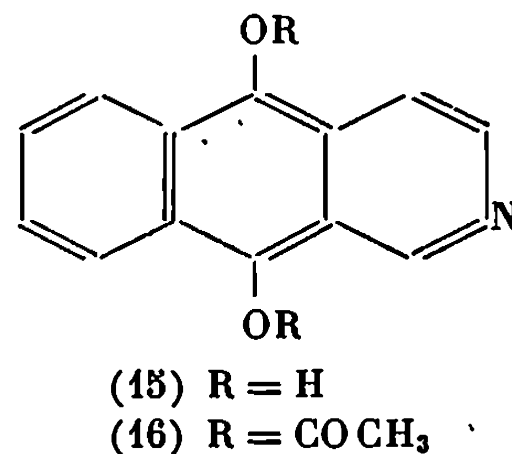
(12)



(13)



(14)



(15) R = H
(16) R = $COCH_3$

des composés d'addition bien définis, mais de structure complexe, avec le cétène et le dicétène [4] et avec l'isocyanate de phényle [5].

La benzo [*g*] isoquinoléine se comporte bien comme l'isoquinoléine avec les réactifs précités. Ainsi, le dicétène fournit, au reflux du benzène, un dérivé d'addition à structure pyrannique : la méthyl-2 dihydro-14 *b*.15 4H-pyrano [2.3-*b*] naphto [2.3-*h*] quinolizinedione-4.5 (9), $C_{21}H_{15}NO_3$, F_{inst} 187° (éthanol). Quant à l'isocyanate de phényle, il donne aussi, à 100°, un dérivé d'addition : la diphényl-1.3 tétrahydro-1.3.4.13 *b*

2 H-*s*-triazino [2.1-*a*] benzo [*g*] isoquinoléinedione-2.4 (10), $C_{27}H_{19}N_3O_2$, F_{inst} 215°. (benzène). Ce corps, hydrogéné dans le diméthylformamide (Pd 5 % sur Al_2O_3), fournit la diphényl-1.3 hexahydro-1.3.4.6.7.13 *b* 2H-*s*-triazino [2.1-*a*] benzo [*g*] isoquinoléinedione-2.4 (11), $C_{27}H_{21}N_3O_2$, F_{inst} 222° (benzène).

Parmi les propriétés anthracéniques de la benzo [*g*] isoquinoléine, la transformation en quinone, la benzo [*g*] isoquinoléinedione-5.10 ou aza-2 anthraquinone (12), par oxydation chromique, est sans conteste la plus intéressante. Ce composé, déjà connu ([3]), conserve en partie les propriétés de l'isoquinoléine. La formation de sels stables est à mentionner : picrate, $C_{19}H_{10}N_4O_9$, F_{inst} 203° (cyclohexane-benzène); chlorhydrate, $C_{13}H_8NO_2Cl$, F_{inst} 220° (éthanol); monosulfométhylate, $C_{15}H_{13}NO_6S$, F_{inst} 278° (éthanol), et N-oxyde (13), $C_{13}H_7NO_3$, F_{inst} 263° (éthanol), est à mentionner; l'iodométhylate, toutefois, est instable.

L'hydrogénation catalytique de la β-azanthraquinone (12) a fait l'objet d'une étude comparable à celle déjà effectuée avec l'isomère α ([6]), mais les résultats sont moins nets et plus compliqués.

Dans le benzène, le dioxanne, le tétrahydrofuranne et l'anisole, l'hydrogénation (Pd 5 % sur Al_2O_3), à la température et à la pression ordinaires, de la quinone (12), ne concerne que les carbonyles puisqu'elle aboutit, par fixation de 1 mole H_2, à l'aza-2 anthrahydroquinone (15); ce composé, instable, se réoxyde à l'air, en l'absence de catalyseur d'hydrogénation, en redonnant la quinone de départ avec formation de peroxyde d'hydrogène; les résultats sont analogues à ceux obtenus avec l'isomère α [*voir* ([6])].

Le dérivé O-diacétylé, la diacétoxy-5.10 benzo [*g*] isoquinoléine (16), $C_{17}H_{13}NO_4$, F_{inst} 243° (éthanol) a pu être obtenu par acétylation, au moyen du cétène, de l'azanthrahydroquinone (15). De même, un carbamate, le bis (méthylcarbamoyloxy)-5.10 benzo [*g*] isoquinoléine a été préparé par réaction avec l'isocyanate de méthyle ainsi qu'on l'a indiqué précédemment ([7]).

En revanche, une hydrogénation plus poussée de l'azanthraquinone (12) donne des résultats différents. Ainsi, l'action de l'hydrogène, au sein du diméthylformamide (Pd 10 % sur Al_2O_5), à la température et à la pression ordinaires, donne lieu à l'absorption de 2 moles H_2. Cependant, après réoxydation par l'air, en présence du catalyseur d'hydrogénation (celui-ci détruit l'eau oxygénée formée à l'air qui, sans cela, donnerait des réactions parasites), on aboutit à un produit rouge, $C_{26}H_{18}N_2O_4$, F_{inst} 161° (cyclohexane), qu'on suppose être une association entre la benzo [*g*] isoquinoléinedione-5.10 (12) et la tétrahydro-1.2.3.4 benzo [*g*] isoquinoléinedione-5.10 (14). En effet, les spectres R. M. N. et infrarouge sont en faveur de cette hypothèse et le dernier montre que l'association est détruite en solution; de plus, la cryoscopie dans le benzène fournit un renseignement analogue puisque la masse moléculaire correspond à la moyenne de celle de la quinone et de son dérivé tétrahydrogéné.

Il semble que la tétrahydro-1.2.3.4 aza-2 anthraquinone (14), à la différence de son isomère α, soit un composé trop instable pour pouvoir être isolé sous forme d'espèce chimique bien cristallisée. Certains de ses dérivés pourraient être préparés mais cependant avec de grandes difficultés.

(*) Séance du 16 décembre 1968.
(1) J. v. BRAUN et J. NELLES, *Chem. Ber.*, 70, 1937, p. 1760.
(2) A. ÉTIENNE, *Ann. Chim.*, 12, 1946, p. 5.
(3) A. ÉTIENNE et J. ROBERT, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 331; J. ROBERT, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 772.
(4) TETSUKO KATO et TAKESHI KAWAMATA, *Yakuzaku Zasshi*, 87, 1967, p. 597; *C. A.*, 67, 1967, p. 6061.
(5) R. HUISGEN, K. HERBIG et MASANOBU MORIKAWA, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1107.
(7) A. ÉTIENNE et F. LOUVET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 392.
(8) A. ÉTIENNE, B. BONTE et F. LOUVET, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1140.

(*Laboratoire de Chimie industrielle,*
Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin*, 75-*Paris*, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autocondensation de β-aminocyclohexanones.* Note (*) de MM. **Patrick Rollin** et **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

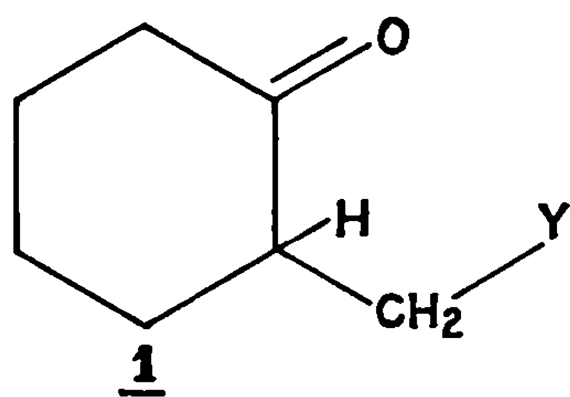
En présence de sodium, à la température ordinaire, certaines β-aminocyclohexanones se condensent selon un mode complexe. Les cétolamines obtenues se rattachent à la famille de la bicyclo-(3.3.1)-nonanol-2-one-9.

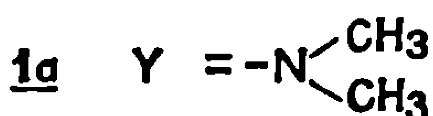
Les réactions de condensation de la cyclohexanone, comme celles d'un très grand nombre de composés carbonylés, mettent en jeu, au premier chef, les positions α par rapport au groupe CO.

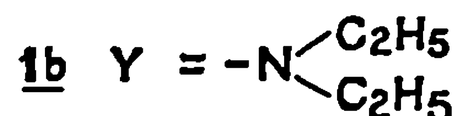
Il nous a paru intéressant d'effectuer des essais d'autocondensation de cyclohexanones α-substituées dans les conditions particulières définies dans une Note précédente ([1]).

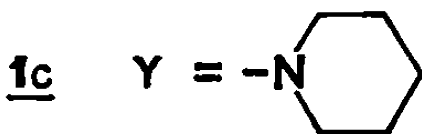
Les tentatives de condensation de la méthyl-2-cyclohexanone et de la menthone s'étant soldées comme prévu ([2]) par un échec, nous nous sommes alors tournés vers des cyclohexanones portant en α du groupe CO des substituants à caractère moins donneur que les radicaux méthyle ou isopropyle, lesquels diminuent fortement l'acidité du carbone qui les porte. Ainsi, des groupes aminométhyles ne devraient induire qu'une diminution relativement modérée de l'acidité du carbone en α du groupe CO.

Les résultats relatifs à l'autocondensation des aminométhyl-2-cyclohexanones du type 1 sont consignés dans le tableau.









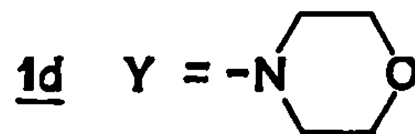


TABLEAU.

β-amino cyclo-hexanone.	Réactif.	Produit de conden-sation.	Rdt. (%).	F (°C).	F(°C) du picrate.	ν_{max} I. R. (cm⁻¹). OH.	CO.	Y.
1 *a*...	Na K C_2H_5ONa	2 *a*	77 71 46	150	197	3 400	1700	2 780 2 825; 1420
1 *b*...	Na	2 *b*	25	115	168	3 400	1695	2 760 2 875; 1415
1 *c*...	»	2 *c*	41	180	185-186	3 405	1710	2 760 2 790; 1420
1 *d*...	»	2 *d*	38	218	168	3 400	1700	2 820; 1420

Les substances obtenues possèdent un caractère basique faible : l'analyse et le dosage anhydrotitrimétrique indiquent la présence, par molécule, d'un groupement azoté Y (confirmation par les spectres infrarouge et R. M. N.). Les spectres infrarouges, qui montrent également la présence de groupes OH et CO, ont en fait de si nombreux caractères communs que l'on est en droit de supposer que les composés 2 sont des cétolamines bâties sur le même squelette carboné et qui ne diffèrent que par la nature du groupement aminé Y.

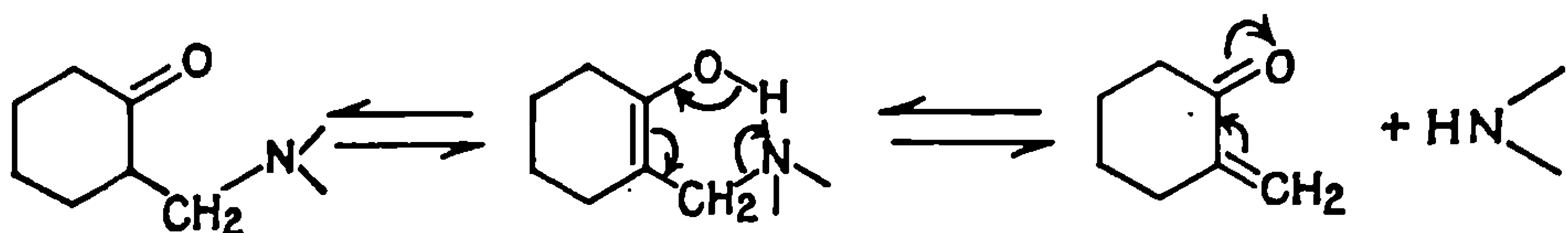
Les produits habituels de condensation de la cyclohexanone sous l'action de divers réactifs [([3]) à ([6])] sont des cétols appartenant à la famille de la cyclohexano-2.3-bicyclo-(3.3.1)-nonanol-2-one-9 (3). Il semble donc logique de chercher un parallèle entre le caractère cétolique de cette famille et celui des composés 2. On constate que les spectres infrarouges (nujol) des composés 2 présentent de grandes analogies avec celui de 3, en particulier dans la région comprise entre 505 et 1040 cm^{-1}.

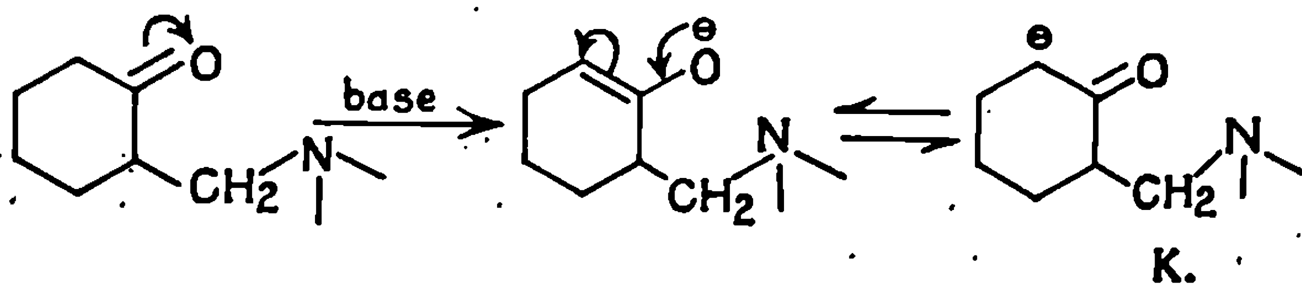
Par ailleurs, une tentative de réduction du type Meerwein-Ponndorf du composé 2 *a*, effectuée selon une méthode déjà utilisée ([7]) pour le composé 3, montre que le diol normal ne se forme pas : on isole une substance cristallisée blanche $C_{13}H_{24}O_2$, F 154°C (spectre infrarouge/nujol : max 3 360 cm^{-1}).

Cette réduction est effectuée comparativement sur le composé 3; là encore, la réaction normale n'a pas lieu et le produit obtenu est identique (spectre infrarouge/nujol) à celui résultant de la manipulation précédente. Ce produit (F 154°C) a été identifié (spectre infrarouge) avec le (±)dihydroxy-2.2'-dicyclohexylméthane *trans*-thréo-*trans* déjà connu ([8]).

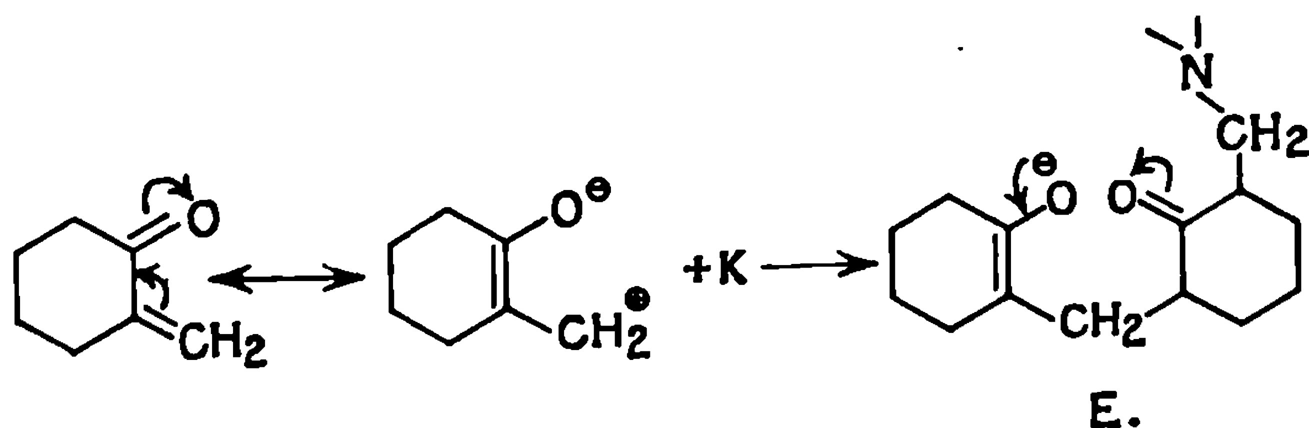
Ces résultats permettent de se faire une idée claire du mode de formation des composés 2. On sait en effet que les aminocétones du type 1 sont assez peu stables et donnent facilement la vinylcétone correspondante par élimination d'amine ([9]). La méthylène-2-cyclohexanone ainsi formée, très réactive, peut se stabiliser par dimérisation ou agir comme « vecteur » du radical cyclohexanonylméthyle.

On peut donc envisager une phase d'initiation comportant deux aspects : désamination et formation d'un carbanion K.

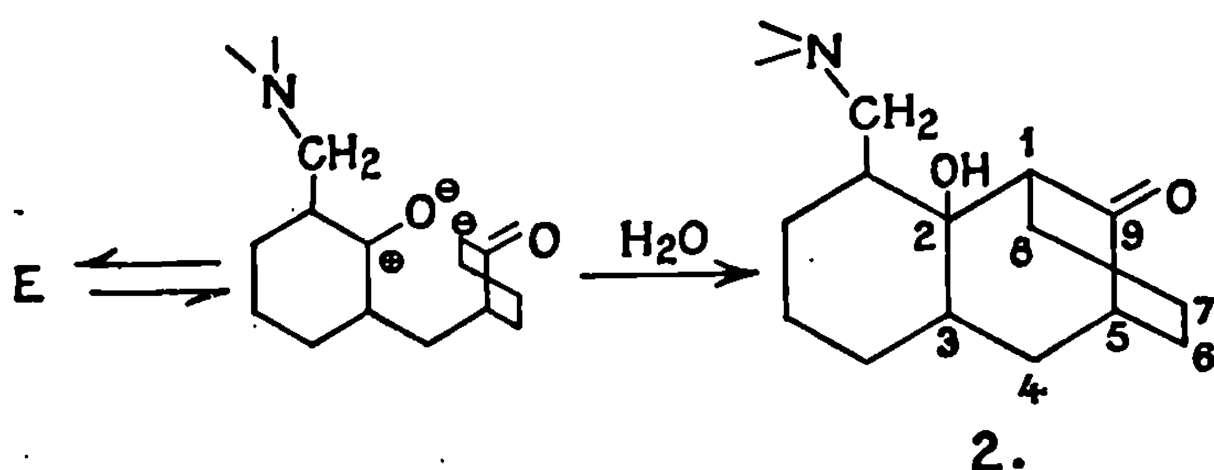




La phase de condensation proprement dite consisterait en une addition nucléophile (type Michaël) de K sur le système conjugué de la méthylène-2-cyclohexanone :



L'anion énolate E obtenu correspond à une δ-dicétone susceptible de se cétoliser aisément en milieu basique :



Ce mécanisme serait parallèle à celui déterminant la formation de 3 à partir de 1 *a* et de cyclohexanone ([10]).

Notons que les composés 2 peuvent présenter théoriquement le phénomène de stéréoisomérie. Le nombre d'isomères possibles se trouve toutefois limité par le fait que la fusion des deux cycles de l'élément structural bicyclo-(3.3.1)-nonane n'est réalisable que de manière *cis*-diaxiale, ce qui fixe les configurations relatives de C_1 et C_5. De plus, les bandes à 1475 et 2 980 cm^{-1} dans le spectre infrarouge (dispersion dans KBr) de 2 *a* suggèrent une conformation triple chaise (interaction des hydrogènes endo-3 et 7) ([11]).

Précisons que les composés 2, soumis à l'analyse thermique différentielle, présentent un pic de fusion unique, ce qui permet de penser qu'ils se trouvent sous une forme racémique pure.

La réaction étudiée semble assez générale, puisque des travaux en cours montrent que les bases de Mannich dérivant de l'acétophénone peuvent subir le même type d'autocondensation sous l'influence des mêmes catalyseurs.

(*) Séance du 13 novembre 1968.

([1]) P. Rollin et R. Setton, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1080.

([2]) S. V. Svetozarskii, G. A. Razuvaev, E. N. Zilberman et G. S. Volkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 30, 1960, p. 2042.

([3]) J. Plesek et P. Munk, *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 633.

(4) J. PITHA, M. N. TILICHENKO et V. G. KHARCHENKO, *Uch. Zap. Saratov. Gos. Univ.*, 75, 1962, p. 60.

(5) M. N. TILICHENKO, *Uch. Zap. Saratov. Gos. Univ.*, 71, 1959, p. 153.

(6) L. IVAN et N. BARBULESCU, *Analele Univ. « C. I. Parhon » Bucuresti Sr. Stiint. Nat.*, 12, 1963, p. 155.

(7) N. BARBULESCU, M. LECA-MINECUTA et G. STANESCU, *Rev. Chim. Bucuresti*, 16, 1965, p. 76.

(8) A. PALSKY, J. HUET et J. DREUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4277.

(9) H. HELLMANN et G. OPITZ, « *Alpha amino-alkylierung* », Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1960, p. 246 et 248.

(10) N. S. GILL, K. B. JAMES, F. LIONS et K. T. POTTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4923.

(11) G. EGLINTON, J. MARTIN et W. PARKER, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1243.

(*Laboratoire de Chimie IV de la Faculté des Sciences,*
45-Orléans-La Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'étude de la réduction électrochimique de composés organiques non saturés carbonylés et oléfiniques, seuls ou par couples.* Note (*) de MM. **Michel Nicolas** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude des réactions de couplages simples et mixtes de la benzophénone, l'acétophénone, l'acrylate d'éthyle, l'acétone, le styrène, et divers autres composés non saturés, par réduction électrochimique de ces différents composés, pris seuls ou deux à deux, sur cathode de mercure, en milieu aqueux ou hydro-organique, avec l'acide *p*-toluène sulfonique ou son sel de tétraéthylammonium comme électrolyte. Étude de la structure des produits obtenus.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions montré qu'il était possible d'obtenir des alcools tertiaires et des diols, par réduction électrochimique d'un mélange d'acétone et de composés oléfiniques, en milieu acide.

Au cours de ce présent travail, nous avons poursuivi l'étude de ce type de réaction, en utilisant l'appareillage décrit précédemment.

Nous avons tout d'abord constaté que l'utilisation du *p*-toluènesulfonate de tétraéthylammonium (*p*-TSTEA) comme électrolyte, améliorait le rendement faradique de couplage mixte entre l'acétone et le styrène (méthyl-2 phényl-4 butanol-2 : 42 %; (*d*, *l*)-diméthyl-2.7 diphényl-4.5 octanediol-2.7 : 0,5 %), le butadiène-1.3 [méthyl-2 hexène-5 ol-2 : 9 %; méthyl-2 hexène-4 ol-2 : 23 % ([2])]; avec le *trans*-stilbène, on obtient le

TABLEAU I.

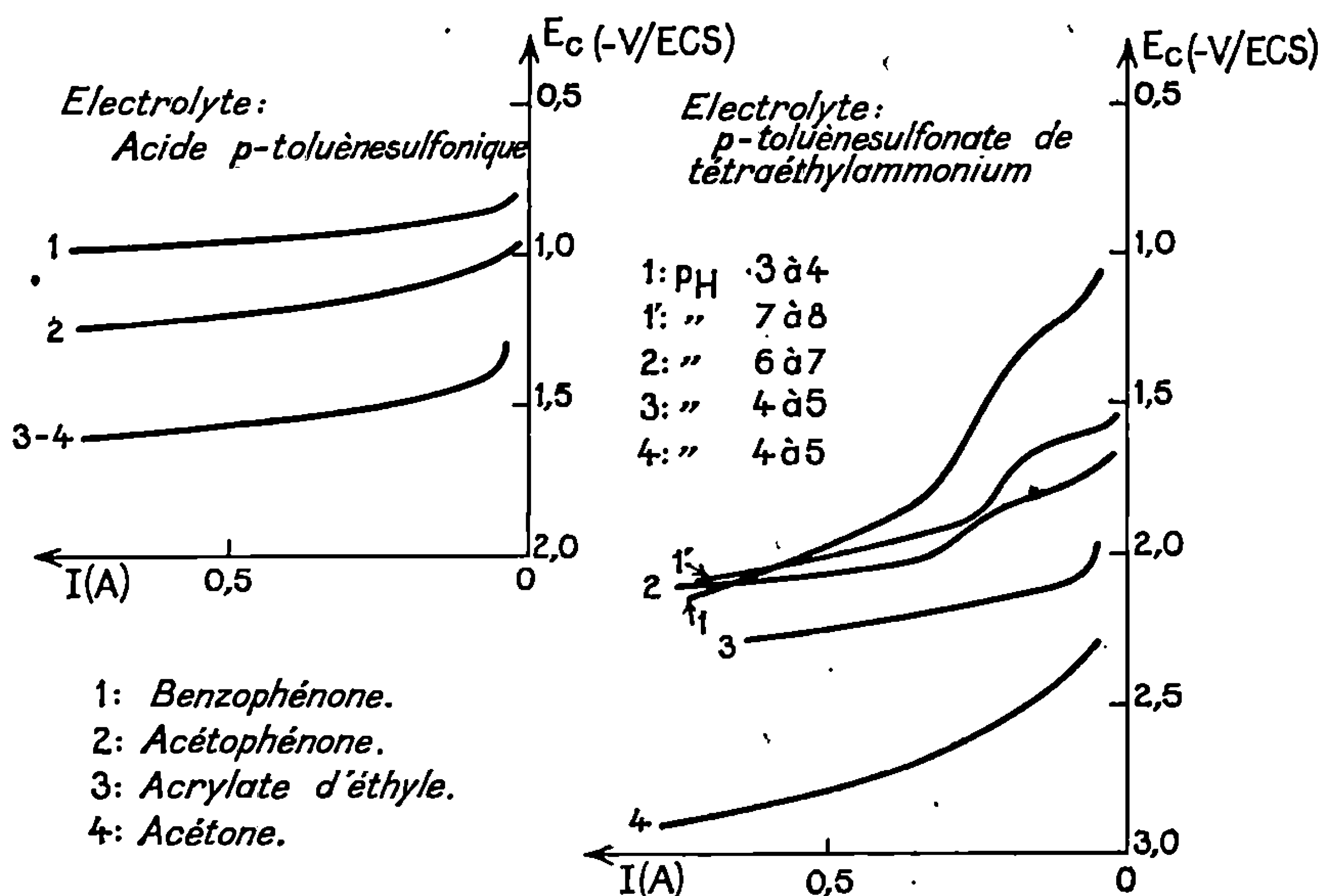
Réductions électrochimiques de la benzophénone, de l'acétophénone, et de l'acrylate d'éthyle, dans la diméthylformamide aqueuse.

Composés.	Produits obtenus.	Constantes physiques observées (°C).	Rendements (%). Électrolyte. Acide.	*p*-TSTEA.
Benzophénone......	Benzopinacol	F 196	73	6 à 7
	Benzhydrol	F 69	8	65
	Di-(diphényl-méthyl) éther	F 110	–	18
Acétophénone......	Méso-diphényl-2.3 butanediol-2.3	F 117-118	–	7,5 (*)
	(*d*, *l*)-diphényl-2.3 butanediol-2.3	F 122-124	43	57 (*)
Acrylate d'éthyle...	Adipate d'éthyle	$É_{10,5}$ 120-123	10 ?	75
	Polymères	–	Présence	Absence

(*) En présence de styrène.

méthyl-2 diphényl-3.4 butanol-2 (45 %). Dans la réduction de l'acétone seule, le rendement en pinacol atteint 24 à 25 %. Ces réductions avaient lieu en milieu neutre à moyennement basique, et à un potentiel variant de — 2,6 à — 2,9 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Nous avons ensuite étudié, dans des conditions voisines, en présence, soit d'acide *p*-toluène sulfonique, soit de *p*-TSTEA (0,35 à 0,40 m/l pour l'un ou l'autre), la réduction de la benzophénone (0,40 à 0,80 m/l), de l'acétophénone (0,70 à 1,00 m/l), et de l'acrylate d'éthyle (1,20 à 2,00 m/l),



Courbes de polarisation de différents composés non saturés. (Courant I, en ampères et potentiel cathodique E_c, en volts par rapport à l'électrode au calomel saturée.)

dans un mélange de diméthylformamide (6,0 à 9,0 m/l), et d'eau (5,5 à 14,0 m/l). Les résultats sont donnés au tableau I, et les courbes de polarisation des solutions, sur la figure.

Enfin nous avons examiné le comportement de différents couples formés par la benzophénone, l'acétophénone, l'acrylate d'éthyle, l'acétone et le styrène, toujours en présence, soit d'acide *p*-toluène sulfonique, soit de son sel de tétraéthylammonium dans la diméthylformamide aqueuse (sauf dans le cas de l'acétone, où celle-ci servait de cosolvant).

En milieu acide seul, les résultats sont analogues à ceux obtenus lors des réductions simples (tableau I), en remarquant que seule a lieu la réduction du composé qui possède le potentiel de réduction le plus positif; la réduction de l'acrylate d'éthyle et de l'acétone fournit pourtant de la diméthyl-γ,γ γ-butyrolactone (É_{12} 85-87), avec un rendement de plus de 60 %.

TABLEAU II.

Couplages simples et mixtes de composés non saturés, par réduction électrochimique en milieu aqueux. Rendements faradiques.

Composés.	Acide p-toluène sulfonique (%). 1.	2.	3.	4.	5.	p-toluène sulfonate de tétraéthylammonium (%). 1.	2.	3.	4.	5.
1	82	0	0	0	0	6 à 7 [30 (*)]	0	25	18	0
2		55 (*)	0	0	–		64,5	–	0	0
3			10 ?	60	0			75	51 (+3 à 4)	11,5
4				5	25 (+6 à 8)				25	42

Composés : 1 : Benzophénone. — 2 : Acétophénone. — 3 : Acrylate d'éthyle. — 4 : Acétone. — 5 : Styrène.

(*) Dans l'acétone.

En présence de *p*-toluènesulfonate de tétraéthylammonium, les produits de couplages suivants ont été isolés :

Benzophénone et acrylate d'éthyle :
- Benzopinacol .... 3 %
- Diphényl-γ,γ γ-butyrolactone (F 89-90°) .... > 25 »

Benzophénone et acétone :
- Benzopinacol .... 30 »
- Méthyl-2 diphényl-1.1 propane-diol-1.2 (F 91-92°) .... 18 »

Acrylate d'éthyle et acétone :
- Adipate d'éthyle .... 16 »
- Diméthyl-γ,γ γ-butyrolactone (*) .... 51 »

Acrylate d'éthyle et styrène :
- Adipate d'éthyle .... 65 »
- Phényl-4 octanedioate d'éthyle ? .... 11,5 »

Seule l'acétophénone ne participe à aucun couplage mixte.

(*) Cette réduction fournit également un produit solide (F 145-185°), identifié comme étant probablement un mélange des diastéréoisomères du bi-α, α' (diméthyl-γ, γ, γ-butyrolactone) : 3 à 4 %.

Les résultats des différents couplages simples (hydrodimérisations) et mixtes étudiés dans ce travail et dans le précédent, en milieu acide et en présence de *p*-TSTEA, sont résumés au tableau II.

On constate que l'usage du *p*-TSTEA en tant qu'électrolyte change les résultats, et améliore les rendements de la plupart des couplages; mais il modifie aussi la position et la forme des courbes de polarisation (*figure*). Par ailleurs, on observe dans l'électrolyse de la benzophénone en présence de *p*-TSTEA, et même avec une concentration élevée en eau (20,0 m/l) l'apparition d'une coloration bleue sur la cathode (vers — 1,7 à — 1,9 V/E. C. S.), déjà observée par certains auteurs ([3]) en milieu anhydre.

On voit donc que les effets des ions ammonium quaternaire sont similaires à ceux observés en milieu basique, ou même anhydre; ceci a été récemment expliqué par l'adsorption importante de ces ions sur l'électrode, et la création, au niveau de celle-ci, d'une couche moléculaire exempte d'eau ([4]).

Signalons que les composés mixtes obtenus par la méthode électrochimique sont généralement difficiles à préparer par les méthodes chimiques habituelles. Dans ce travail, leur structure et celle des produits de couplages simples, ont été établies au moyen de leurs caractéristiques physiques, l'analyse élémentaire, la chromatographie en phase vapeur, les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire (à 60 Mc), et la comparaison de ces propriétés avec celles d'échantillons préparés synthétiquement.

(*) Séance du 4 décembre 1968.

([1]) M. NICOLAS et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1044.

([2]) Signalons qu'en milieu acide seul, il se forme également du méthyl-2 hexène-4 ol-2, mais dans la proportion de 1/4 par rapport à celle du méthyl-2 hexène-5 ol-2.

([3]) S. WAWZONEK et A. GUNDERSEN, *J. Electrochemical Soc.*, 107, 1960, p. 537; P. H. RIEGER et G. K. FRAENKEL, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2811.

([4]) L. G. FEOKTISTOV, A. P. TOMILOV et I. G. SEVASTYANOVA, *Elektrokhimiya*, 1, 1965, p. 1300 et *Soviet Electrochemistry*, 1, 1965, p. 1165; I. GILLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2919.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris*, 5e.)

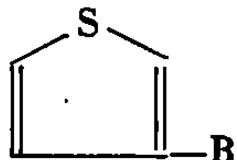
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et cyclisation de quelques acides ε-thiényl-3 hexanoïques.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Guy Merle**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent la synthèse et la cyclisation des acides ε-thiényl-3 hexanoïque, α-méthyl ε-thiényl-3 hexanoïque et ε-(diméthyl-2.5 thiényl-3) hexanoïque.

Nous avons décrit récemment [(1), (2)] la synthèse de quelques acides γ-(thiényl-3) butanoïques (α-méthylés ou non) et δ-(thiényl-3) pentanoïques (α-méthylés ou non) et étudié leur cyclisation en présence de $SnCl_4$. Nous rapportons ici les résultat obtenus à partir des acides ε-(thiényl-3) hexanoïques substitués en diverses positions.

La synthèse de l'acide ε-(thiényl-3) hexanoïque (V) a été effectuée de deux façons différentes :

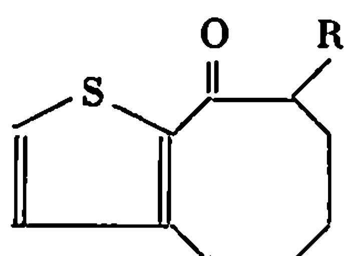
1° A partir de l'acide γ-(thiényl-3) butanoïque (I) (1) que l'on réduit, au moyen de $LiAlH_4$, en alcool δ-(thiényl-3) butylique (II), puis transforme en chlorure de δ-(thiényl-3) butyle (III) par $SOCl_2$; à partir de ce chlorure, la synthèse malonique conduit successivement au δ-(thiényl-3 butyl) malonate d'éthyle (IV), à l'acide malonique correspondant et à l'acide (V) attendu ε-(thiényl-3)-hexanoïque.



(I) $R = (CH_2)_3COOH$;
(II) $R = (CH_2)_4OH$;
(III) $R = (CH_2)_4Cl$;
(IV) $R = (CH_2)_4\text{—}CH(COOC_2H_5)_2$;
(V) $R = (CH_2)_5COOH$;
(VI) $R = (CH_2)_4C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$;
(VII) $R = (CH_2)_4\text{—}CH(CH_3)\text{—}COOH$
(VIII) $R = (CH_2)_4COOH$;
(IX) $R = (CH_2)_5OH$;
(X) $R = (CH_2)_5Cl$;
(XI) $R = (CH_2)_5CN$.

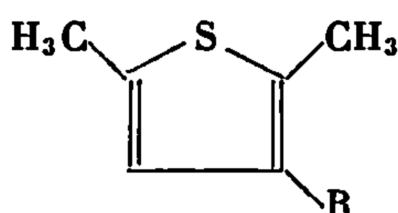
2° Ce même acide a été préparé à partir de l'acide δ-(thiényl-3) pentanoïque (2) (VIII) par réduction au moyen de $LiAlH_4$ en alcool ε-(thiényl-3) pentylique (IX), puis action de $SOCl_2$ pour obtenir le chlorure (X) correspondant. Ce chlorure chauffé avec une solution hydroalcoolique de cyanure de potassium donne le nitrile (XI) saponifié facilement en acide (V).

Par synthèse malonique entre le chlorure (III) et le méthyl malonate d'éthyle nous obtenons successivement le malonate substitué (VI), l'acide malonique correspondant et l'acide α-méthyl ε-(thiényl-3) hexanoïque (VII). La cyclisation des acides (V) et (VII) *au moyen de l'acide polyphosphorique* (*PPA*) ne donne que des traces des cétones cycliques attendues : thiéno-2.3 cyclooctanones (XII) et (XIII). La cyclisation des chlorures des acides (V) et (VII) *au moyen de* $SnCl_4$ ne conduit qu'à des composés résineux non définis et à des traces de composés cycliques.



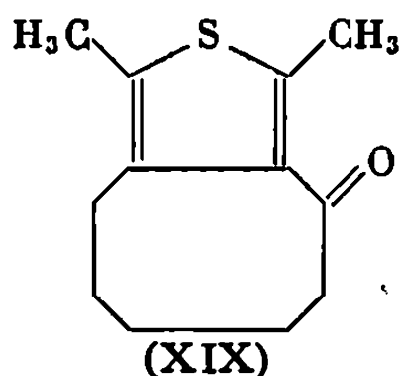
(XII) R = H;
(XIII) R = CH_3.

Nous avons alors étendu cette étude à l'acide ε-(thiényl-3) hexanoïque 2.5-diméthylé dont la synthèse a été effectuée par condensation du thioxène-2.5 (XIV) avec le chlorure du monoester éthylique de l'acide adipique [selon Friedel-Crafts dans le CS_2 et en présence de $AlCl_3$] en δ-(diméthyl-2.5 thénoyl-3) pentanoate d'éthyle (XV). Par saponification, on obtient ainsi l'acide correspondant que l'on réduit selon Wolff-Kishner-Minlon en acide ε-(diméthyl-2.5 thiényl-3) hexanoïque (XVI). La cyclisation de cet acide au moyen du PPA (avec 60 % de rendement), conduit à la thiénocyclooctanone (XIX) attendue. Par contre, la cyclisation de son chlorure d'acide *au moyen de* $SnCl_4$, ne donne que des résines indéfinies. A titre comparatif nous avons préparé l'acide δ-(diméthyl-2.5 thiényl-3) pentanoïque (XVIII) par condensation du thioxène-2.5 avec le chlorure du monoester éthylique glutarique [selon Friedel-Crafts dans le CS_2 en présence de $AlCl_3$] l'ester obtenu γ-(diméthyl-2.5 thénoyl-3) butanoate d'éthyle (XVII) saponifié en l'acide correspondant, puis réduit selon Wolff-Kishner-Minlon, donne l'acide (XVIII). La cyclisation du chlorure de cet acide en présence de $SnCl_4$ donne la thiénocycloheptanone (XX) attendue avec 78 % de rendement. Signalons que dans

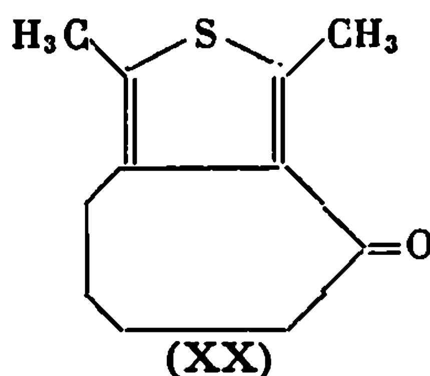


(XIV) R = H
(XV) R = $CO(CH_2)_4COOC_2H_5$
(XVI) R = $(CH_2)_5COOH$
(XVII) R = $CO(CH_2)_3COOC_2H_5$
(XVIII) R = $(CH_2)_4COOH$

la série homologue supérieure du diéthyl-2.5 thiophène nous avons déjà obtenu des résultats analogues [3].



(XIX)



(XX)

DESCRIPTION DES CORPS NOUVEAUX OBTENUS. — (II) $C_8H_{12}OS$, $É_{18}$ 142,5-143°, liquide incolore d'odeur fruitée, d_4^{20} 1,086, n_D^{20} 1,5340; *phényluréthanne* $C_{15}H_{17}O_2NS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 54°; *α-naphtyluréthanne* $C_{19}H_{19}O_2NS$, paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 108°. — (III) $C_8H_{11}SCl$, $É_{18}$ 126°,5, liquide incolore, d_4^{20} 1,124, n_D^{20} 1,5333. — (IV) $C_{15}H_{22}O_4S$, $É_{15}$ 206°,5, huile incolore, d_4^{20} 1,081, n_D^{20} 1,1918; acide δ-(thiényl-3 butyl)-malonique correspondant $C_{11}H_{14}O_4S$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 110°. — (V) $C_{10}H_{14}O_2S$, $É_{17}$ 190°, huile réfringente incolore, d_4^{20} 1,124, n_D^{20} 1,5214; amide correspondant $C_{10}H_{15}ONS$, paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 89°,5. — (VI) $C_{16}H_{24}O_4S$, $É_{18}$ 207°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,068, n_D^{20} 1,4917; acide malonique correspondant $C_{12}H_{16}O_4S$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 125°. — (VII) $C_{11}H_{16}O_2S$, $É_{18}$ 195°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,080, n_D^{20} 1,5167; amide de cet acide $C_{11}H_{17}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 90° (donnant un abaissement net en mélange avec l'amide de (V), F 89°,5. — (IX) $C_9H_{14}OS$, $É_{17}$ 151°, huile incolore d'odeur aromatique forte, n_D^{20} 1,5298; *phényluréthanne* de cet alcool $C_{16}H_{19}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 75°,5; *α-naphtyluréthanne* correspondant $C_{20}H_{21}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 57°. — (X) $C_9H_{13}SCl$, $É_{17}$ 139°,5, liquide mobile incolore, d_4^{20} 1,086, n_D^{20} 1,5274. — (XI) $C_{10}H_{13}SN$, $É_{17}$ 172°, huile incolore d'odeur nitrilée faible, n_D^{20} 1,5205, dont la saponification par un excès de potasse hydroalcoolique (120 h) conduit à l'acide (V).

Les cétones (XII) et (XIII), obtenues à l'état de trace, n'ont pu être caractérisées que par leurs spectres d'absorption.

(XV) $C_{14}H_{20}O_3S$, $É_{16}$ 209°, huile incolore réfringente, d_4^{20} 1,107, n_D^{20} 1,518; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{20}H_{24}O_6SN_4$, aiguilles orangées (alcool), F 103°; acide cétonique correspondant $C_{12}H_{16}O_3S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 98°. — (XVI) $C_{12}H_{18}O_2S$, $É_{16}$ 210°, huile incolore ne cristallisant pas, d_4^{20} 1,013, n_D^{20} 1,5181; amide correspondant $C_{12}H_{19}OSN$, paillettes onctueuses incolores (benzène-éther de pétrole), F 68°,5. — (XIX) $C_{12}H_{16}OS$, $É_{15}$ 173-174°, huile incolore, d_4^{20} 1,110, n_D^{20} 1,5619, cristallisant peu à peu, cristaux incolores (alcool

aqueux), F 41°. Cette cétone donne difficilement des dérivés caractéristiques et n'a pu être réduite selon Wolff-Kishner-Minlon de façon satisfaisante (empêchement stérique ?); oxime $C_{12}H_{17}OSN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 122°. — (XVII) $C_{13}H_{18}O_3S$, $É_{16}$ 199-200°, huile incolore, d_4^{20} 1,111, n_D^{20} 1,5213; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{19}H_{22}O_6SN_4$, aiguilles rouge vif (alcool), F 113°; acide cétonique correspondant $C_{11}H_{14}O_3S$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 85°. — (XVIII) $C_{11}H_{16}O_2S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 39°; amide correspondant $C_{11}H_{17}OSN$, paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 103°. — (XX) $C_{11}H_{14}OS$, $É_{17}$ 170°, liquide incolore réfringent, d_4^{20} 1,139, n_D^{20} 1,5671 ; semicarbazone de cette cétone $C_{12}H_{17}OSN_3$, cristaux incolores (alcool), F_{inst} 138°.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

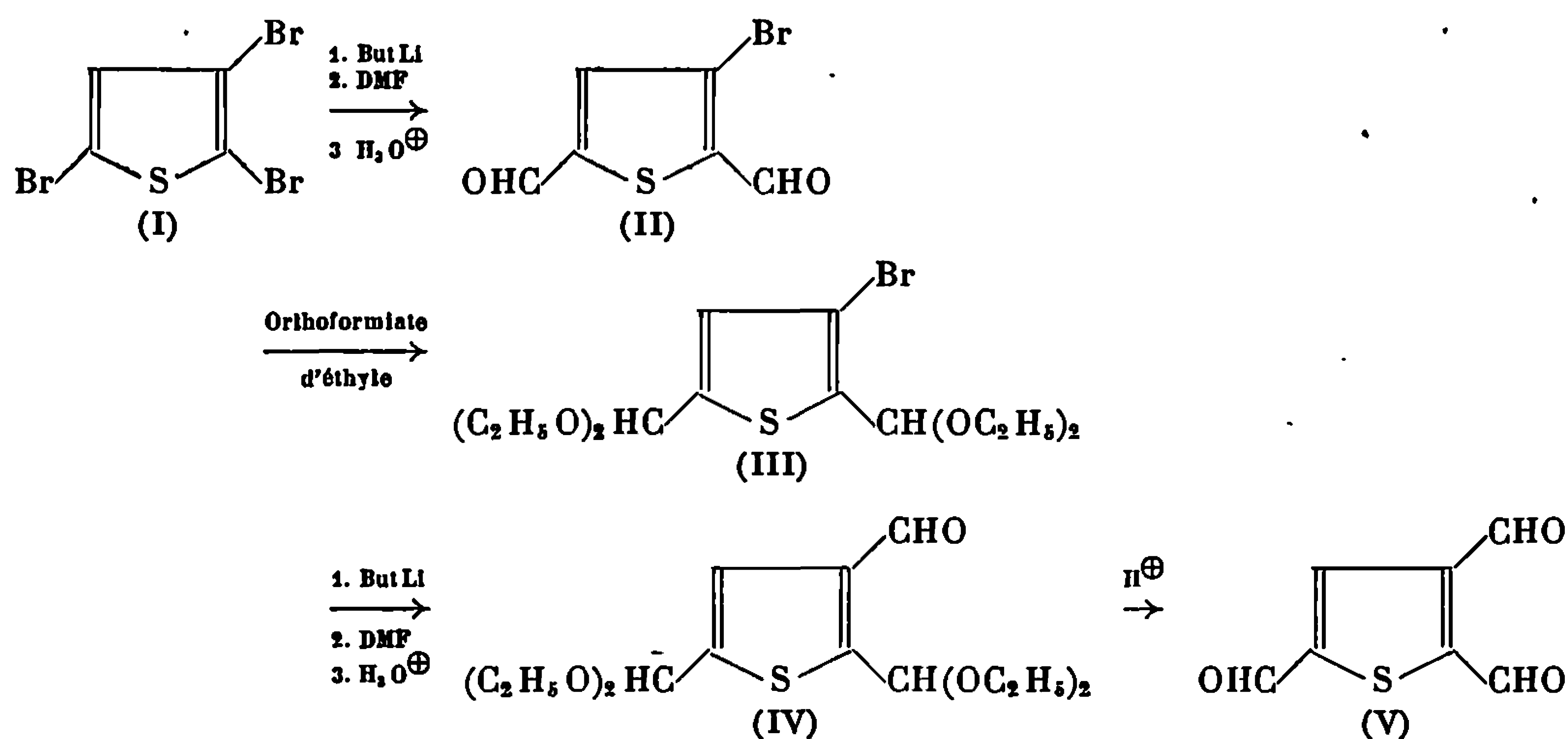
(1) P. Cagniant et G. Merle, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1784.
(2) P. Cagniant et G. Merle, *Comptes rendus*, 267, série C. 1968, p. 156.
(3) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*. 20, 1953, p. 713.

(*Laboratoire de Chimie organique, C. S. U. de Metz, Ile du Saulcy*, 57-*Metz, Moselle*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés triformylés du thiophène et du sélénophène.* Note (*) de MM. **Jean Morel, Claude Paulmier** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit les synthèses des triformyl-2.3.5 et -2.3.4 thiophènes qui ont été préparés respectivement à partir du tribromo-2.3.5 et du diformyl-3.4 thiophène. Les triformyl-2.3.5 et -2.3.4 sélénophènes ont été synthétisés à partir des diformyl-2.4 et -3.4 sélénophènes.

Nous avons préparé le triformyl-2.3.5 thiophène en utilisant les réactions suivantes :



Le tribromo-2.3.5 thiophène (I) obtenu par action du brome à froid sur le thiophène [1] conduit, après traitement par le butyllithium puis le diméthylformamide, au bromo-3 diformyl-2.5 thiophène (II) déjà décrit [3] (F 116°C).

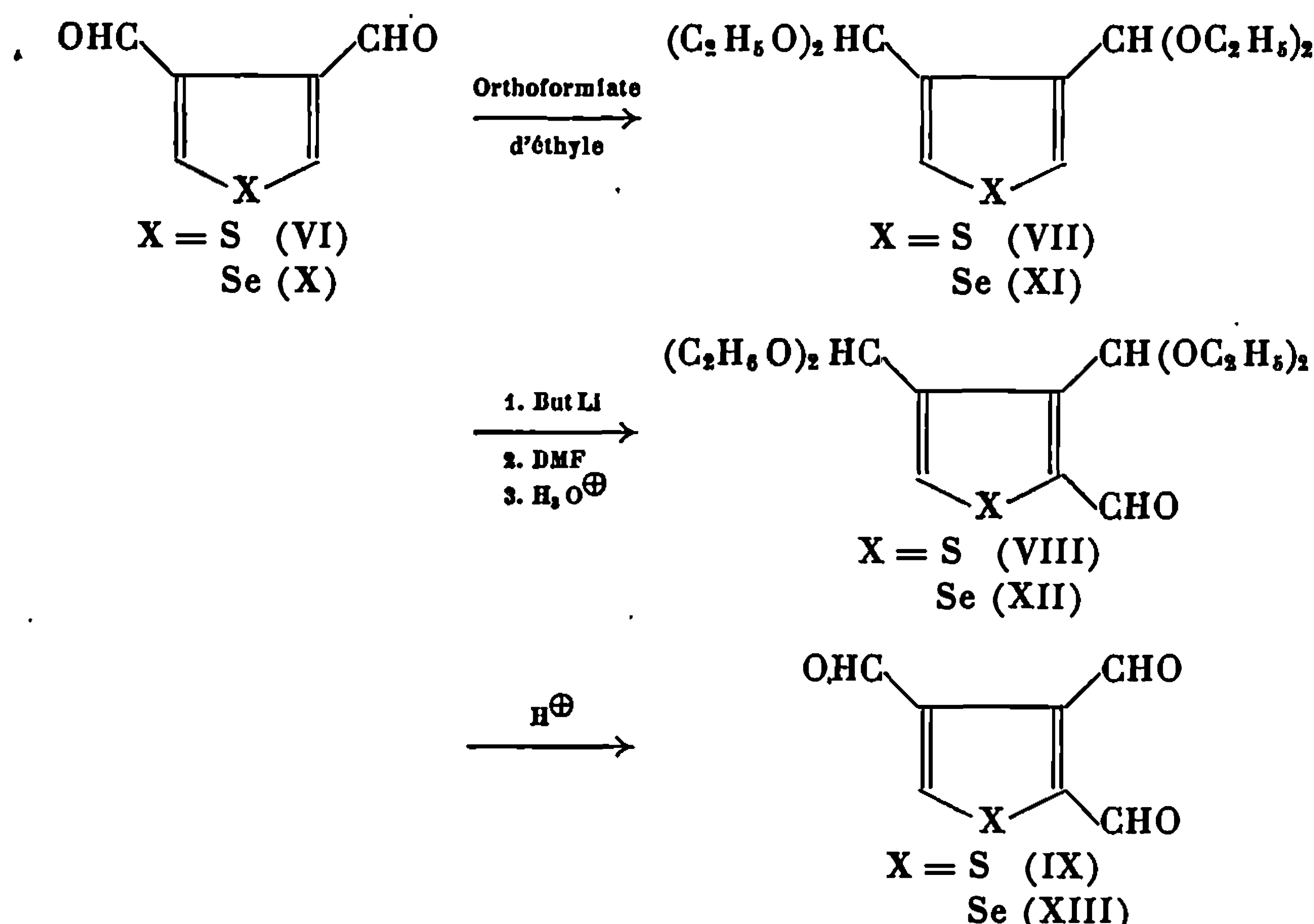
Ce dernier (II), par acétalisation dans l'alcool éthylique absolu en présence d'orthoformiate d'éthyle, nous permet d'accéder au bromo-3 diéthoxyméthyl-2.5 thiophène (III).

$\acute{E}_{0,5}$ 142°C. Analyse : $C_{14}H_{23}BrO_4S$, calculé %, C 45,79; H 6,28; trouvé %, C 46,3; H 5,7.

Par action du butyllithium, puis du DMF sur le composé (III), nous obtenons le diéthoxyméthyl-2.5 formyl-3 thiophène (IV) qui, par hydrolyse, donne le triformyl-2.3.5 thiophène (V) (F 82°C).

Analyse : $C_7H_4O_3S$, calculé %, C 50,01; H 2,40; trouvé %, C 49,8; H 2,8.

Nous avons synthétisé les triformyl-2.3.4 thiophène et sélénophène grâce aux réactions suivantes :



Le diéthoxyméthyl-3.4 thiophène (VII) est obtenu par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le diformyl-3.4 thiophène ([2]).

$É_{0,6}$ 110°C. Analyse : $C_{14}H_{24}O_4S$, calculé %, C 58,31 ; H 8,40 ; trouvé %, C 58,5 ; H 8,2.

En faisant agir le *n*-butyllithium, puis le DMF sur (VII), nous obtenons après hydrolyse le diéthoxyméthyl-3.4 formyl-2 thiophène (VIII).

$É_{0,5}$ 125°C. Analyse : $C_{15}H_{24}O_5S$, calculé %, V 56,94 ; H 7,66 ; trouvé %, C 57,4 ; H 8,0.

L'hydrolyse de (VIII) dans l'alcool éthylique en présence de HCl conduit au triformyl-2.3.4 thiophène (IX). F 119°C.

Analyse : $C_7H_4O_3S$, calculé %, C 50,01 ; H 2,40 ; trouvé %, C 50,0 ; H 2,7.

Les spectres de R. M. N. des deux triformylthiophènes confirment leur structure. Nous observons dans chaque cas un singulet pour le proton aromatique et trois singulets pour les protons aldéhydiques.

Spectre de (IX) :

$$\delta_{H\,(cycle)} = 8,2\ .10^{-6}, \qquad \delta_{H\,(aldéhyde)} = 10,0\ .10^{-6};\ 10,36.10^{-6};\ 10,55.10^{-6};$$

Spectre de (V) :

$$\delta_{H\,(cycle)} = 8,56.10^{-6}, \qquad \delta_{H\,(aldéhyde)} = 10,31.10^{-6};\ 10,58.10^{-6};\ 10,85.10^{-6}.$$

Le spectre infrarouge du triformyl-2.3.4 thiophène (IX) est caractérisé par l'existence de trois bandes propres au carbonyle à 1665, 1678 et 1697 cm^{-1}.

Celui du triformyl-2.3.5 thiophène (V) présente trois bandes entre 1665 et 1685 cm^{-1}.

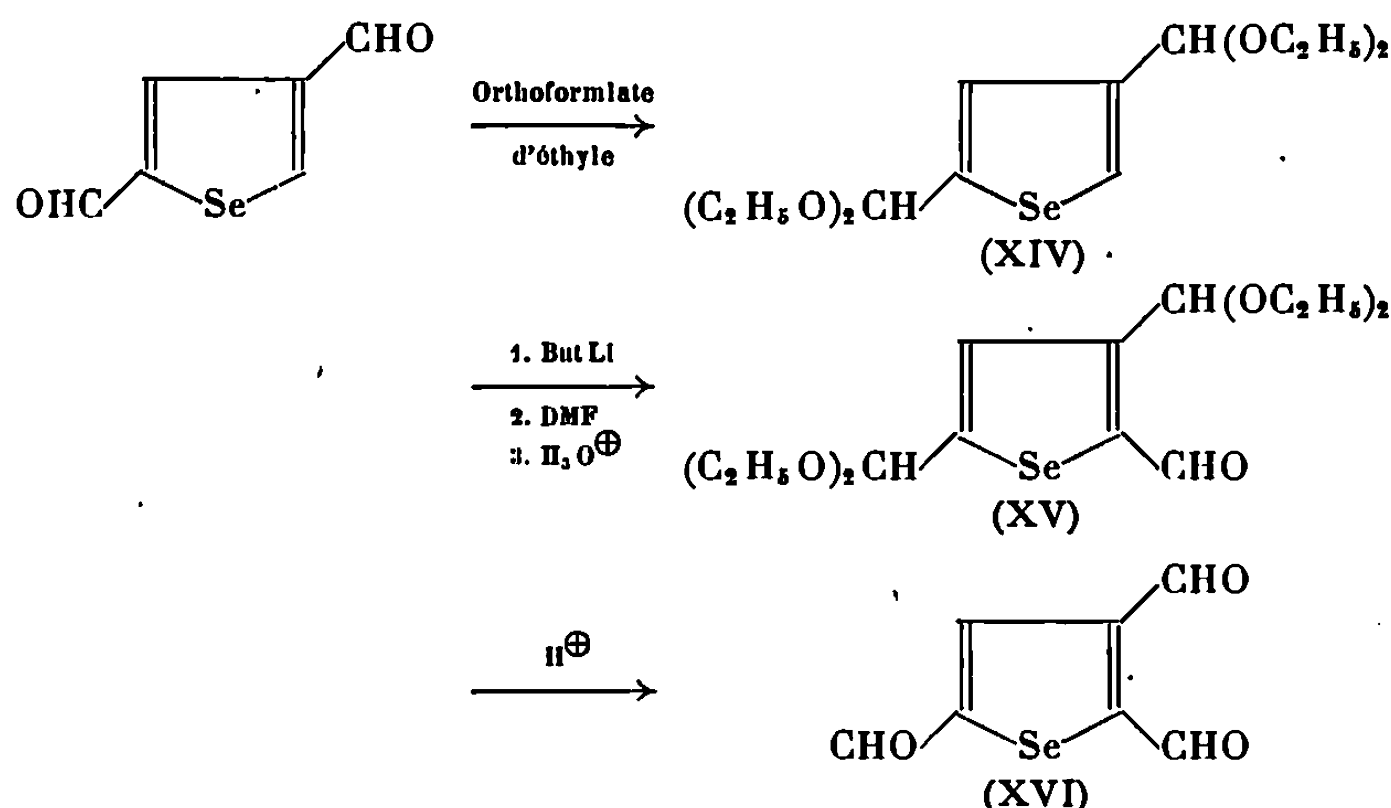
Les dérivés homologues du sélénophène (XI), (XIII), sont obtenus de la même manière.

(XI) Diéthoxyméthyl-3.4 sélénophène. $É_{0,5}$ 138°C. Analyse : $C_{14}H_{24}O_4Se$, calculé %, C 50,14; H 7,23; trouvé %, C 49,8; H 6,9.

Nous n'avons pas pu obtenir le diéthoxyméthyl-3.4 formyl-2 sélénophène (XII) à l'état de pureté analytique.

(XIII) Triformyl-2.3.4 sélénophène (F 137°C). Analyse : $C_7H_4O_3Se$, calculé %, C 39,09; H 1,87; trouvé %, C 39,3; H 1,9.

Enfin nous avons préparé le triformyl-2.3.5 sélénophène comme suit :



Par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le diformyl-2.4 sélénophène ([4]), nous obtenons le diéthoxyméthyl-2.4 sélénophène (XIV).

$É_2$ 135°C. Analyse : $C_{14}H_{24}O_4Se$, calculé %, C 50,14; H 7,23; trouvé %, C 50,3; H 6,9.

Nous faisons agir sur ce dernier (XIV) le butyllithium, puis le DMF et, après hydrolyse nous isolons le diéthoxyméthyl-3.5 formyl-2 sélénophène (XV).

$É_{0,5}$ 125°C. Analyse : $C_{15}H_{24}O_5Se$, calculé %, C 49,58; H 6,65; trouvé %, C 49,7; H 6,7.

L'hydrolyse en milieu acide du composé précédent nous donne le triformyl-2.3.5 sélénophène (XVI) (F 110°C).

Analyse : $C_7H_4O_3Se$, calculé %, C 39,09; H 1,87; trouvé %, C 39,3; H 1,7.

Les spectres de R. M. N. et infrarouge des deux triformyl sélénophènes présentent les mêmes caractéristiques que ceux des homologues thiophéniques,

(XIII) $\delta_{H\,(cycle)} = 9,4 \cdot 10^{-6}$, $\delta_{H\,(aldéhyde)} = 10,2 \cdot 10^{-6}$; $10,5 \cdot 10^{-6}$; $10,8 \cdot 10^{-6}$;

(XIV) » $= 8,45 \cdot 10^{-6}$, » $= 9,83 \cdot 10^{-6}$; $10,28 \cdot 10^{-6}$; $10,46 \cdot 10^{-6}$.

Les bandes caractéristiques des carbonyles se trouvent respectivement dans les spectres infrarouges à 1658, 1678 et 1692 cm^{-1} pour le triformyl-2.3.4 sélénophène (XIII) et 1658, 1667 et 1682 cm^{-1} pour le triformyl-2.3.5 sélénophène (XVI).

(*) Séance du 16 décembre 1968.

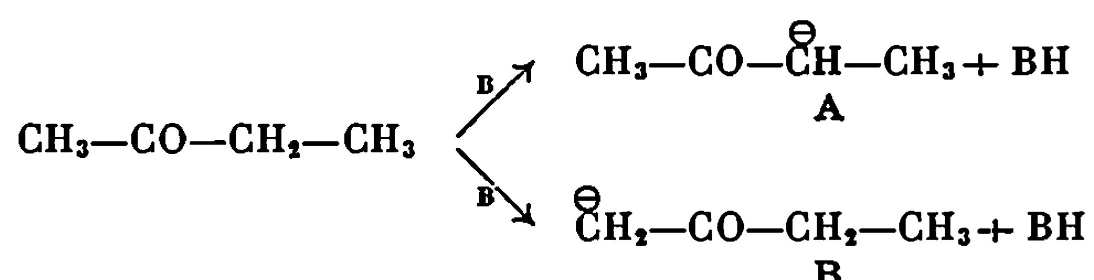
(1) ROSENBERG, *Chem. Ber.*, 18, 1885, p. 1773.
(2) S. TROFIMENKO, *J. Org. Chem.*, 19, n° 10, 1964, p. 3046.
(3) M. ROBBA, B. ROQUES et M. BONHOMME, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2495.
(4) P. PASTOUR, P. SAVALLE et P. EYMERY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6130.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Rouen, 76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

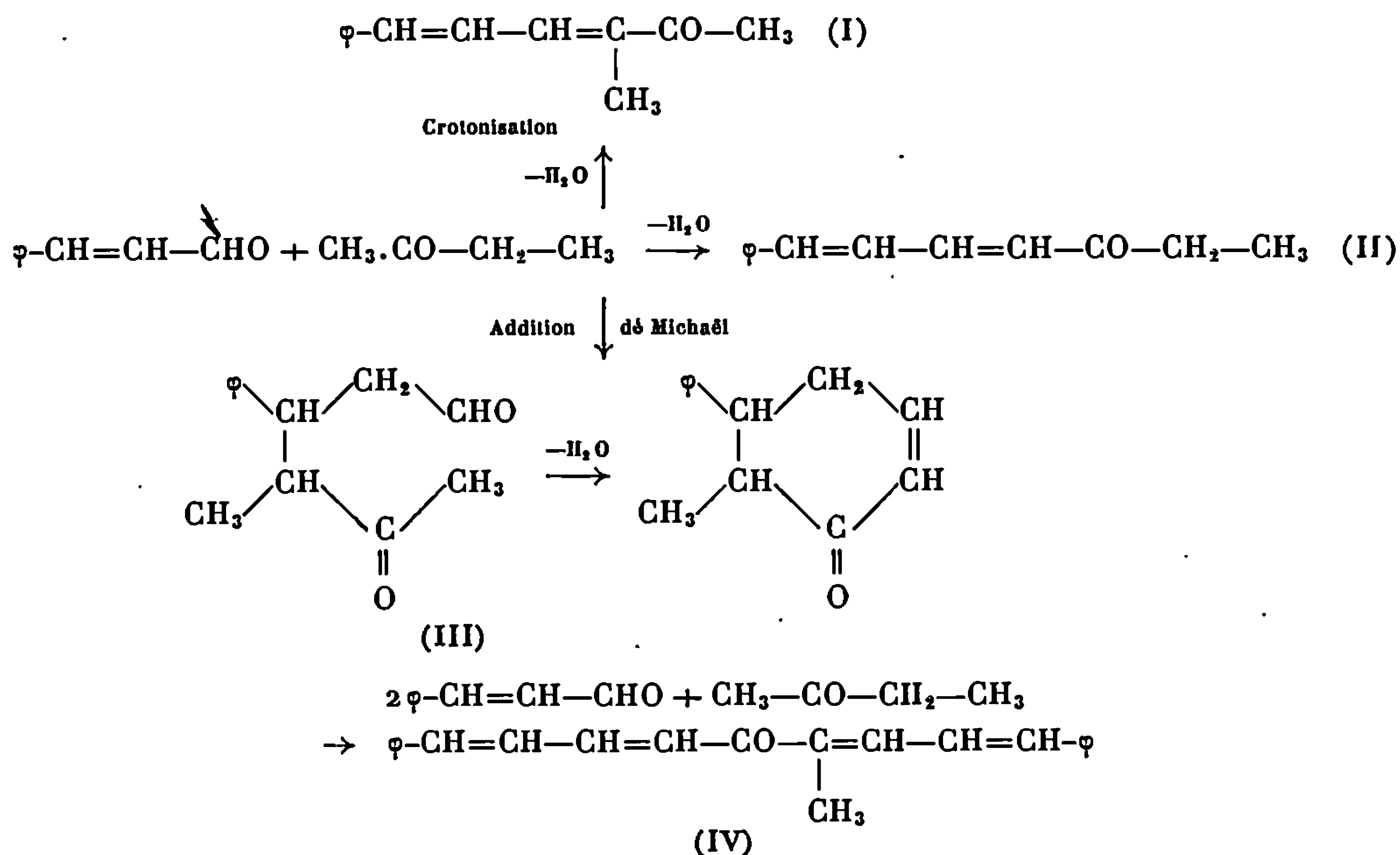
CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits de condensation obtenus avec la butanone.* Note (*) de M. **Yves Leraux**, présentée par M. Georges Champetier.

L'isolement dans la réaction de condensation de la butanone avec l'aldéhyde cinnamique, de nouveaux composés, permet de comparer les réactivités des deux carbanions issus de cette cétone en milieu basique.

Nous avons décrit dans un précédent article ([1]) quelques-uns des composés obtenus par condensation de la méthyléthylcétone avec deux aldéhydes α, β insaturés, les aldéhydes crotonique et cinnamique. Des résultats nouveaux confirment l'hypothèse admise, en accord avec la littérature [([2]) à ([7])]. Nous admettons la formation en milieu basique des deux carbanions A et B, dont les stabilités semblent comparables



quand ils sont opposés à l'aldéhyde crotonique. Par contre, la condensation effectuée en présence de soude ou de méthylate de sodium en milieu alcoolique, avec l'aldéhyde cinnamique, nous conduit à quatre composés isolables, selon le schéma ci-dessous :



Les composés (I) et (IV) ont été déjà décrits ([1]). La méthyl-3 phényl-6 hexadiène-3.5 one-2 (I) est le plus abondant dans les produits de condensation. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (silicone SE 30-

230°) révèle 70 % de (I). La fraction liquide restante distillée sur une colonne à bande tournante (10 plateaux) nous permet d'isoler les composés (II) et (III).

La phényl-7 heptadiène-4.6 one-3 (II) ([8]) est un solide jaune pâle, F 38°. Analyse : calculé %, C 83,83, H 7,58; trouvé %, C 82,93; H 8,39; avec dinitro-2.4 phényl-hydrazone rouge, F 215°. Analyse : calculé %, C 62,28; H 4,95; N 15,29; trouvé %, C 61,94; H 5,44; N 15,86, qui présente les bandes suivantes en infrarouge : C=O, 1660 cm^{-1}; ν(>C=C<), 1610 cm^{-1}; ν(H>C=C<H), 975 cm^{-1}.

Le spectre de R. M. N. (60 MHz avec TMS interne) présente un triplet centré à 68 Hz et un quadruplet centré à 155 Hz (J = 8 Hz) correspondants au groupe éthyle. Le proton éthylénique en β du carbonyle donne un doublet centré à 395 Hz. Le couplage de 15 Hz avec le proton en α du carbonyle confirme la disposition *trans* indiquée par infrarouge. Les protons du noyau benzénique ainsi que les protons α, γ, δ du carbonyle donnent un massif étalé de 420 à 460 Hz. La méthyl-6 phényl-5 cyclohexène-2 one (III) est liquide ($É_{0,5}$ 108°). Sa dinitro-2.4 phénylhydrazone est rouge, F 239°. Elle présente en infrarouge les bandes : ν(>C=O), 1665 cm^{-1}; ν(>C=C<), 1615 cm^{-1}.

Analyse : calculé %, C 62,28; H 4,95; N 15,29; trouvé %, C 61,54; H 5,73; N 15,46.

Le spectre de R. M. N. présente un doublet centré à 49 Hz correspondant au méthyle en 6, couplé avec le proton tertiaire (J = 10 Hz), un massif étalé de 120 à 180 Hz correspondant au méthylène en 4 et aux protons tertiaires 5 et 6, un doublet centré à 305 Hz (J = 10 couplage *cis*) correspondant au proton éthylénique en 2, un doublet de triplets centré à 405 Hz (J = 10 Hz, J' = 5 Hz) pour le proton éthylénique en 3, et un singulet à 426 Hz pour les protons du noyau benzène.

Il semble donc que le carbanion A soit plus réactif que B vis-à-vis de l'aldéhyde cinnamique, alors que nous avions signalé une réactivité comparable des deux quand ils sont opposés à l'aldéhyde crotonique ([1]).

(*) Séance du 16 décembre 1968.

([1]) Y. Leraux et P. Chaquin, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 133-144.
([2]) Hiroshi Midorikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27, 1954, p. 149.
([3]) H. Haeussler et W. Schacht, *Chem. Ber.*, 83, 1950, p. 29-131.
([4]) J. E. Dubois, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 66.
([5]) Herlmann, Gaudemaris et Arnaud, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1542.
([6]) Hans Kaster, *Chem. Ber.*, 80, 1947, p. 248-255.
([7]) M. E. Egorova et M. A. Abramova, *J. App. Chem. U. R. S. S.*, 1951, p. 2410-2498.
([8]) Zafiris Zafiriadis, *Comptes rendus*, 229, 1948, p. 731.

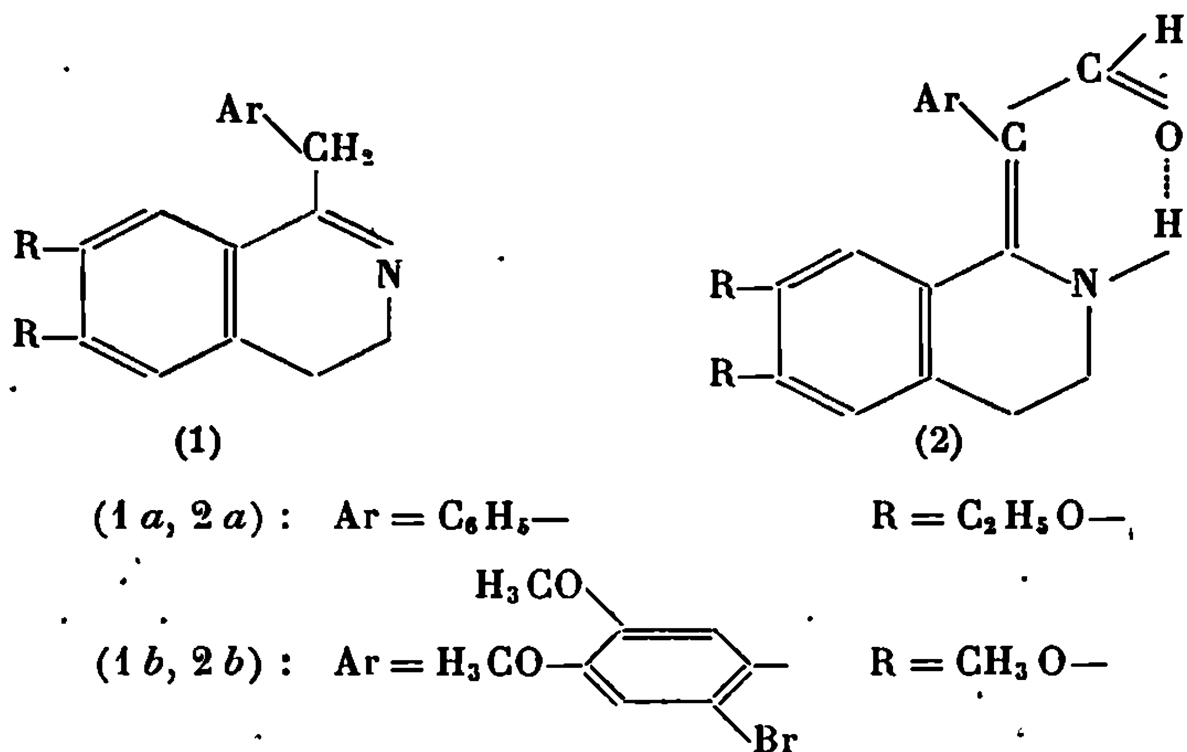
(Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Bâtiment F, *75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formylation du groupe méthylénique de benzyl-1 dihydro-3.4 isoquinoléines.* Note (*) de Mme **Ngoc Tram Le Quang Thuan** et M. **Jean Gardent**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les benzyl-1 dihydro-isoquinoléines dont le noyau benzyle est peu activé peuvent être formylées sur le carbone méthylénique du groupe benzyle en conduisant à des α-formyl-benzylidène-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines.

Nous avons indiqué dans une Note précédente [1] que les benzyl-1 isoquinoléines et dihydro-isoquinoléines pouvaient être transformées par le réactif de Vilsmeier Haack en sels de déhydroprotoberbérinium et protoberbérinium respectivement tout en mentionnant que, suivant la nature du substituant benzyle et suivant les conditions opératoires, les résultats pouvaient être différents. Un article un peu antérieur au nôtre mais dont nous venons de prendre connaissance, faisant brièvement état de la transformation de la papavérine en norcoralyne [2] sous l'action du même réactif il nous paraît nécessaire d'apporter sans plus tarder quelques informations complémentaires.

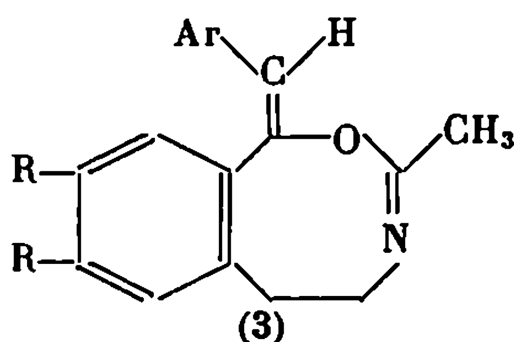
Si l'on fait agir le réactif de Vilsmeier Haack à température ordinaire sur des benzyl-1 dihydro-3.4 isoquinoléines dont le noyau benzyle est peu activé [benzyle non substitué (1 *a*), bromo-2′ diméthoxy-4′.5′ benzyle (1 *b*)] on obtient des produits faiblement basiques (2 *a* : Rdt 45 %; 2 *b* : Rdt 70 %) dont l'analyse révèle qu'ils renferment un carbone et un oxygène de plus que les produits de départ



Ces produits sont peu stables. Sous l'action des acides ou des alcalis ils régénèrent la dihydro-isoquinoléine de départ avec libération d'acide formique. Sous l'action de l'acide formique et du formamide ils sont réduits

en N-formyl-tétrahydro-isoquinoléines correspondantes. En infrarouge, ils ne présentent pas de bande dans la zone habituelle des carbonyles.

Par analogie avec un résultat de Baxter et Swan ([3]) qui obtiennent une benzoxazocine (3) en chauffant une dihydro-isoquinoléine avec un mélange anhydride acétique acétate de sodium nous avions d'abord pensé en faire un composé de ce type :



Mais le spectre de R. M. N. du composé obtenu à partir de la benzyl-1 diéthoxy-6.7 dihydro-isoquinoléine n'autorise pas cette interprétation. En dehors des signaux attribuables aux protons des éthoxy, des noyaux aromatiques et des groupes CH_2, on observe en effet un signal correspondant à un proton non échangeable à $\tau = 0{,}70$ et un signal correspondant à un proton échangeable avec l'eau lourde à $\tau = -2{,}35$. Ce spectre ne peut s'expliquer qu'en admettant une formylation de la forme isobase de la dihydro-isoquinoléine aboutissant à des α-formyl-benzylidène-1 tétrahydro-isoquinoléine (2 *a* et 2 *b*). Une telle réaction ne représente d'ailleurs qu'un cas particulier d'acylation au carbone d'une énamine. L'abaissement de fréquence de la bande carbonyle 1615 cm^{-1} (2 *a*), 1622 cm^{-1} (2 *b*) s'explique par sa forte conjugaison et par sa chélation avec l'hydrogène porté par l'azote; ce qui est, au demeurant en accord avec le déplacement élevé de ce proton en R. M. N. ($\tau = -2{,}35$). Les spectres ultraviolets viennent à l'appui de cette interprétation (2 *a*; λ_{max} 239 nm; ε_m 16 450; épaulement 293 nm; ε_m 5100; λ_{max} 384 nm; ε_m 12 500; 2 *b* : λ_{max} 234 nm; ε_m 23 000; épaulement 290 nm; ε_m 7 200; λ_{max} 378 nm; ε_m 14 000). Le premier maximum et l'épaulement correspondent à ce qu'on peut attendre d'un *cis*-stilbène [([4]), ([5])] et le deuxième maximum à ce qu'on peut attendre d'un aldéhyde fortement conjugué.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

([1]) Mme Ngoc Tram Le Quang Thuan et J. Gardent, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1340.
([2]) W. Wiegrebe, U. Krüger, H. Reinhart et L. Faber, *Arch. Pharm.*, 301, 1968, p. 50.
([3]) I. Baxter et G. A. Swan, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 4014.
([4]) R. N. Beale et E. M. F. Roe, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2760.
([5]) M. Hamon, *Ann. Chim.*, 13e série, 10, 1965, p. 213.

(N. T. Le Q. T. : *Pharmacie de l'Hôpital Boucicaut, 78, rue de la Convention, 75-Paris, 15e*;
J. G. : *Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris, 47, quai de la Tournelle, 75-Paris, 5e*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des effets électroniques dans la cinétique des réactions d'organocadmiens et zinciques usuels sur les* N-*benzylidène-anilines substituées.* Note (*) de MM. **Jacques Thomas** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction d'addition facile et univoque sur les bases de Schiff des organocadmiens et zinciques « usuels » (produit brut de la réaction : 2 RMgX + MX_2) a pu être étudiée en utilisant une méthode compétitive. Des corrélations de Hammett ont été obtenues permettant d'en préciser le mécanisme.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que les organocadmiens et zinciques « usuels » s'additionnent sur les bases de Schiff de façon univoque et avec de très bons rendements. Ceci nous a amenés à utiliser ces réactions pour en étudier le mécanisme.

Dans ce but, en utilisant la méthode compétitive, nous avons déterminé les constantes ρ de Hammett de ces réactions. Les essais ont comporté quatre séries en utilisant les organocadmiens et zinciques et dans chaque cas des N-benzylidèneanilines substituées soit sur le noyau fixé à l'azote, soit sur le noyau fixé au carbone. L'analyse des résultats a été effectuée en C. P. V. Les courbes de la figure traduisent les résultats obtenus.

En négligeant d'abord les valeurs (ρ) figurés entre parenthèses, correspondant à des effets donneurs mésomères du côté azote, on peut considérer les principaux résultats suivants :

— ρ est négatif dans toutes les réactions;

— la valeur absolue de ρ est plutôt faible;

— la valeur absolue de ρ est supérieure pour les substituants du noyau fixé à l'azote;

— la valeur de ρ est supérieure avec les cadmiens, et ceci que les substituants soient du côté du carbone ou de l'azote. Examinons chaque point :

1° Une valeur négative de ρ dans toutes ces réactions indique qu'elles sont favorisées par des substituants donneurs d'électrons. L'état de transition doit donc correspondre à l'apparition d'une charge positive compatible avec une attaque par un réactif électrophile. Nous avons montré [1] que R—Cd—R et R—Zn—R sont inactifs vis-à-vis de la double liaison C=N contrairement aux organocadmiens et zinciques « usuels »; on peut donc concevoir que ces derniers composés doivent leur réactivité électrophile à la présence de MgX_2 et que l'attaque débute par l'action du magnésium sur l'azote.

2° Des valeurs de ρ plutôt faibles, pour des sites réactionnels fixés directement sur les noyaux substituables, incitent à éliminer tout état de transition comportant une charge entière.

3° On peut admettre selon Swain [2] que les valeurs expérimentales des constantes ρ de Hammett traduisent essentiellement les variations de

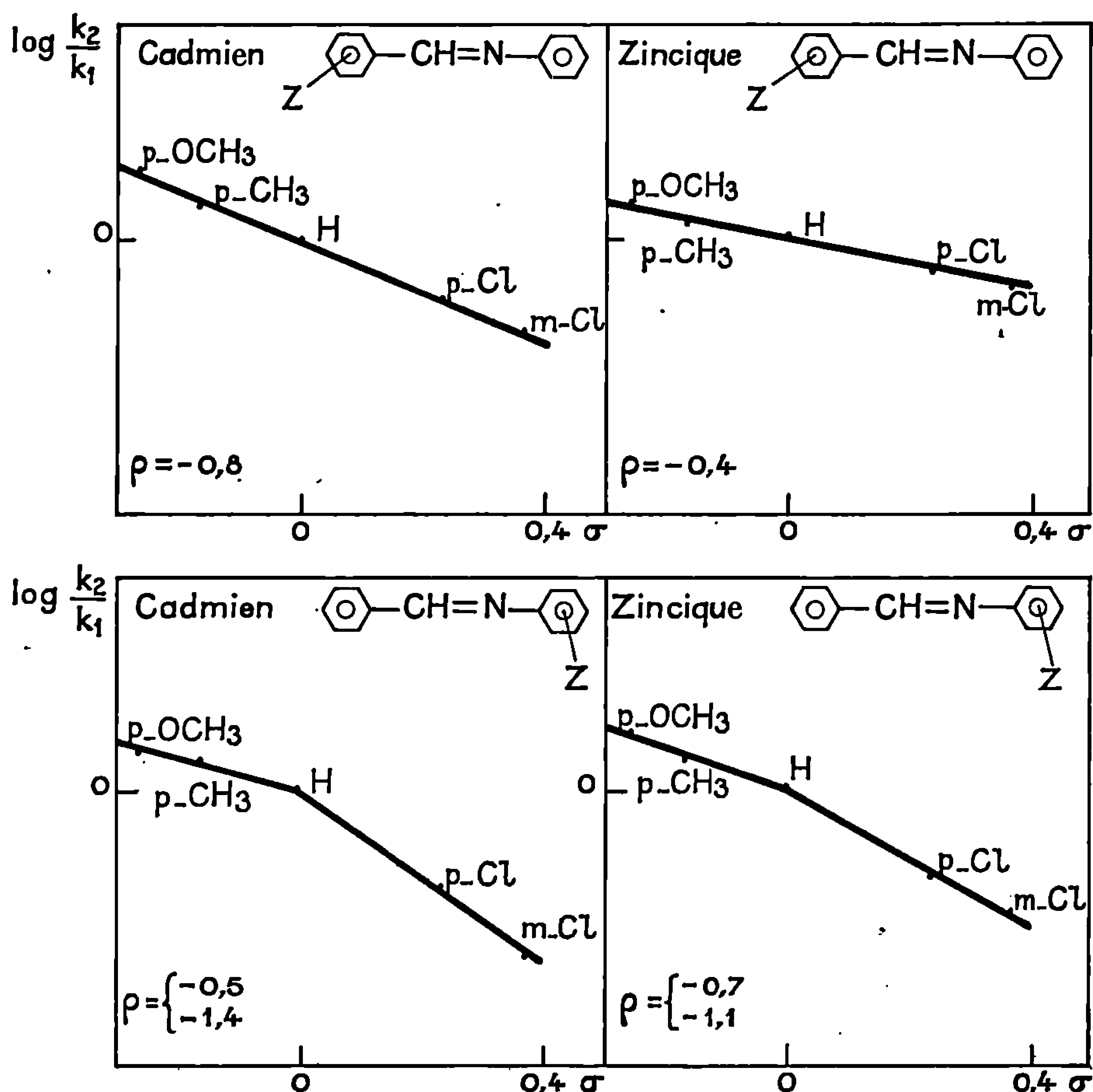
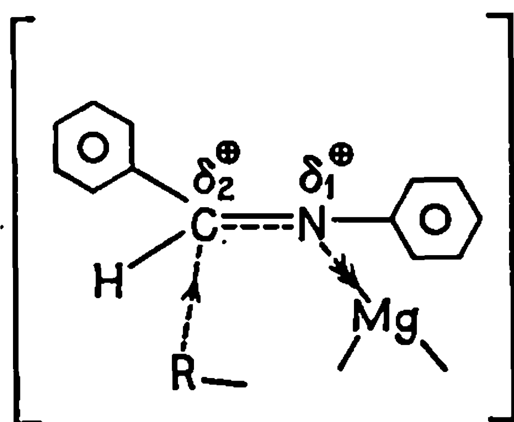


Tableau des valeurs de ρ.

	ρ(C).	ρ(N).
Cadmien	—0,8	—1,4 (—0,5)
Zincique	—0,4	—1,1 (—0,7)

charge subies dans le passage de l'état initial à l'état de transition. Si l'on néglige, en raison de la très grande analogie entre toutes nos réactions, tous les autres facteurs susceptibles d'intervenir, on peut penser que les valeurs absolues de ρ supérieures pour les substituants placés sur le noyau

azoté peuvent, dans l'état de transition suivant :



se traduire par $\delta_1 > \delta_2$.

4° La valeur absolue de ρ supérieure avec les cadmiens aussi bien du côté du carbone que du côté de l'azote peut exprimer la nécessité d'une approche plus importante du réactif électrophile pour amener la réaction du cadmien moins nucléophile en général que le zincique.

Il reste à souligner deux points :

a. Nous avons, dans chaque cas, utilisé les constantes σ classiques de Hammett, de même que certains auteurs ont été amenés à le faire dans des études concernant l'action de la N-benzylidèneaniline sur le bromure d'allyle [3] et le paranitrophénol [4]. Dans ce dernier cas et lorsque les substituants sont sur le noyau du côté carbone, les constantes $\sigma^{\oplus}$ ont cependant dû être utilisées. Ceci peut provenir du fait que l'approche de l'OH phénolique, pour former une liaison hydrogène, n'est pas gênée stériquement par le noyau Φ_C lié au carbone, permettant de conserver la planéité initiale [5] entre Φ_C et C=N, laissant possible une conjugaison totale. Par contre, si l'approche du réactif électrophile est gênée stériquement, le noyau Φ_C doit perdre une partie de ses possibilités de résonance, ce phénomène étant accentué lorsque le réactif nucléophile participe à l'état de transition, diminuant le caractère sp^2 initial du carbone de C=N. Ces deux phénomènes peuvent réduire les effets + M des substituants côté carbone, ne nécessitant plus l'usage des constantes $\sigma^{\oplus}$.

b. Les constantes (ρ) plus faibles en valeur absolue correspondent aux substituants donneurs placés sur le noyau azoté. On peut les interpréter en admettant que les effets donneurs de *p*-CH_3 et *p*-OCH_3 sont essentiellement mésomères et d'autant plus mal transmis que l'attaque électrophile de MgX_2 est plus avancée dans l'état de transition, diminuant le caractère sp^2 de l'azote ($\rho_{Cd} = -0,5$ et $\rho_{Zn} = -0,7$). Ceci justifie le choix des constantes ρ du côté de l'azote, correspondant aux effets des substituants *m*-Cl et *p*-Cl que nous avons adoptées dans nos discussions, et pour lesquels les effets sont transmis normalement.

(*) Séance du 18 novembre 1968.

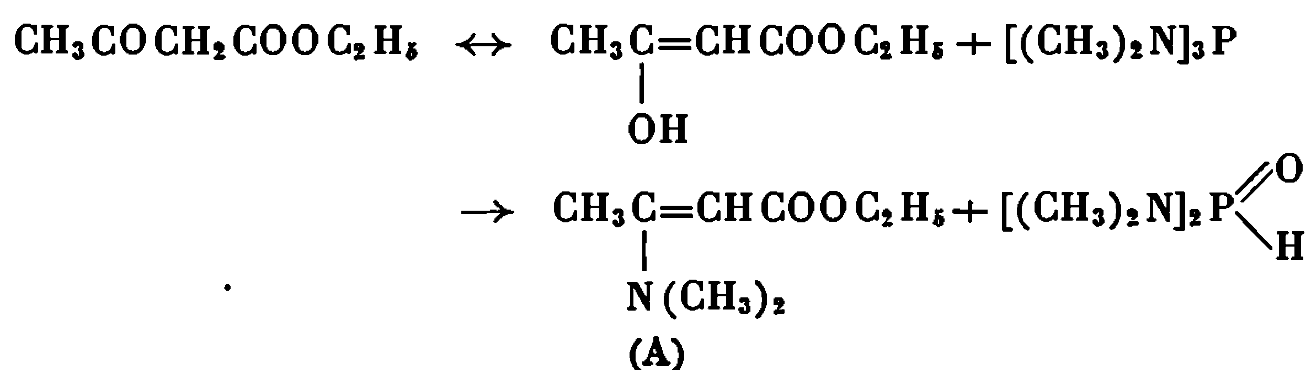
(1) *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 842.
(2) C. G. SWAIN et W. P. LANGSDORF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2813.
(3) V. I. MINKIN et E. A. MEDYANTSEVA, translated from *Zhurnal Obshchei Khimii*, 35, n° 11, novembre 1965, p. 1956.
(4) J. WEINSTEIN et E. MC ININCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6064.
(5) V. I. MINKIN, Y. A. ZHDANOV, E. A. MEDYANTSEVA et Y. A. OSTROUMOV, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 3651.

(*Laboratoire de Synthèse Organique*,
Bâtiment 411, *Faculté des Sciences*, 91-*Orsay*, *Essonne*.)

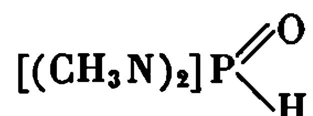
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de réaction des aminophosphines avec les cétones aliphatiques.* Note (*) de M. **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

Les composés du phosphore trivalent à liaison $>P-NR_2$ sont susceptibles d'échanger, dans certaines conditions, leur groupement NR_2 avec le groupement OH, OR ou NR_2 d'un composé α-carbonylé.

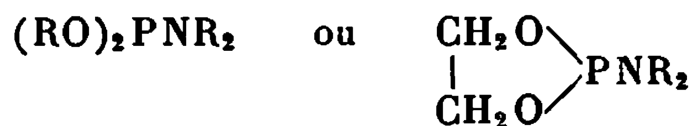
Nous avons montré pour la première fois en 1963 ([1]) que les composés possédant une fonction carbonyle fortement énolisable comme l'acétylacétone et l'acétylacétate d'éthyle en présence d'aminophosphines conduisaient à la formation d'énamines (échange $OH-NR_2$) :



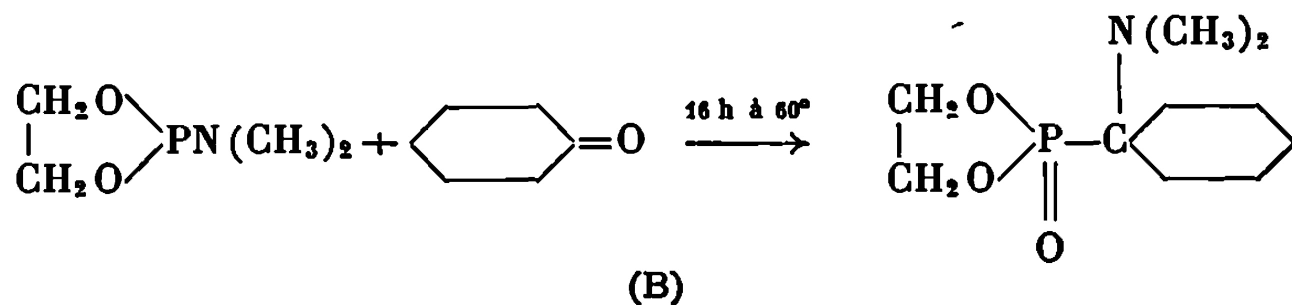
Récemment, nous avons étendu le principe de cette transformation à d'autres cétones énolisables : la cyclohexanone, la cyclopentanone, la diéthyleétone où l'on observe également la formation de



et de l'énamine correspondante ([2]). Le présent travail concerne l'étude des alcoxyaminophosphines

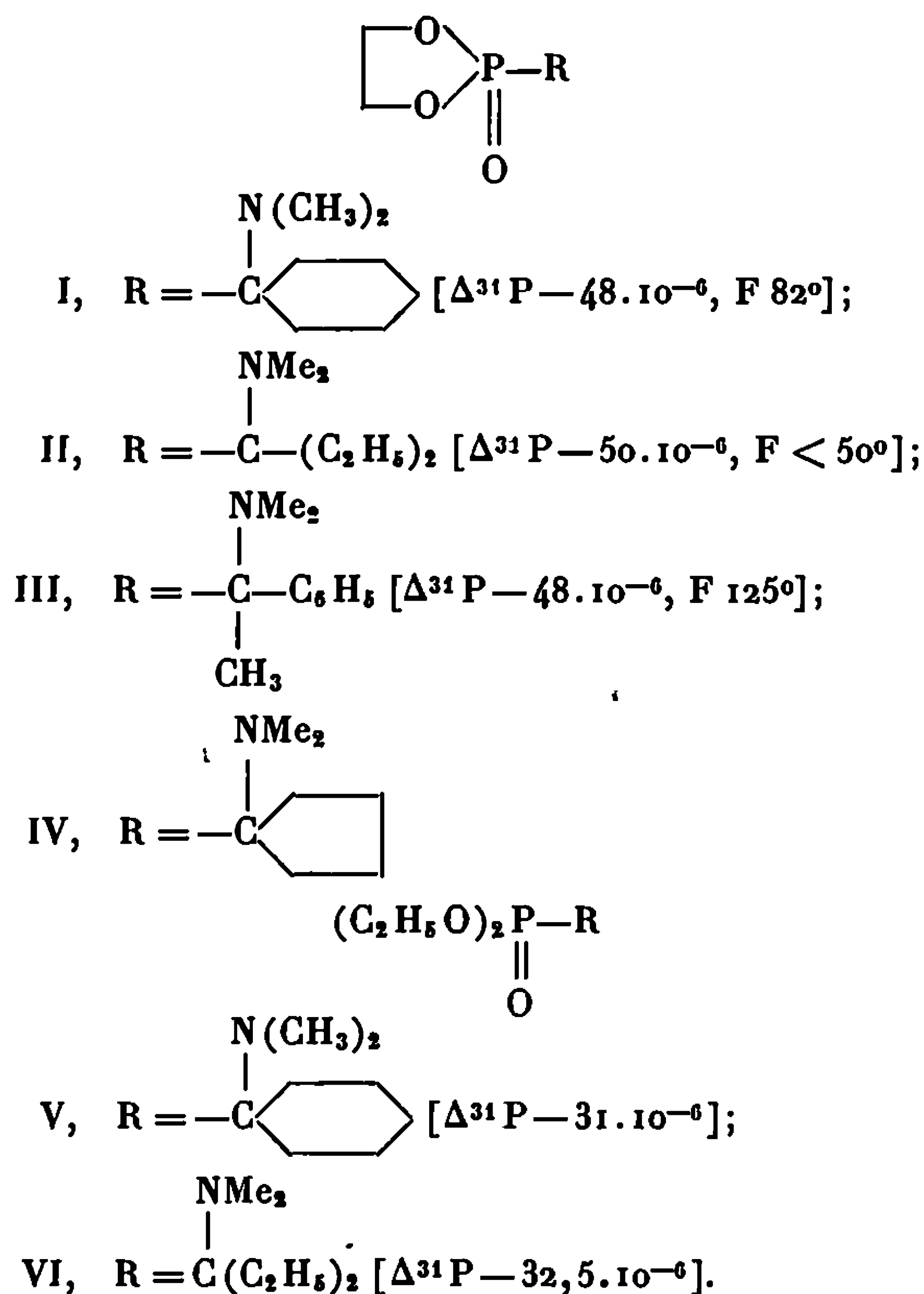


qui, dans des conditions expérimentales analogues, conduisent à des résultats différents :



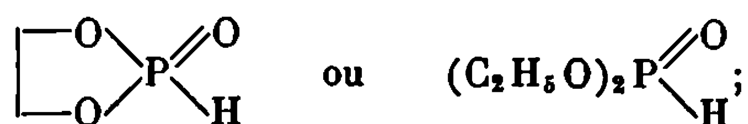
Le spectre infrarouge du produit brut montre la disparition presque totale de la bande C=O. Le produit recristallisé dans le benzène présente

une analyse en bon accord avec la formule brute de la structure proposée. Les composés suivants ont été préparés par la même méthode :



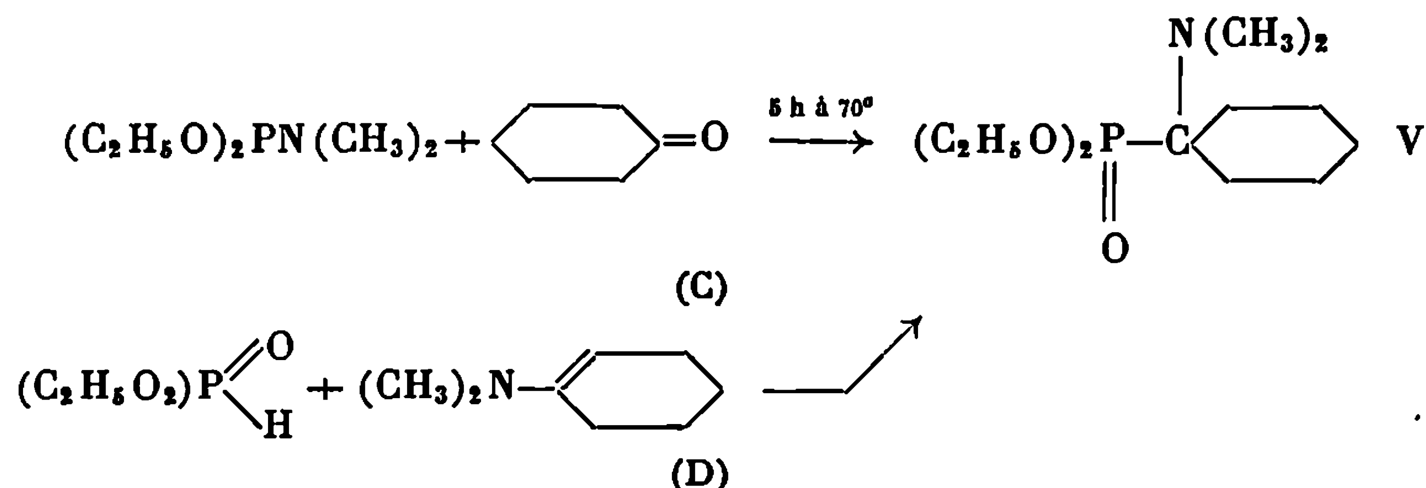
Les spectres R. M. N. de ^1H s'accordent également bien avec les structures proposées par exemple, nous trouvons pour III : $\Delta(CH_3)$, $1{,}62.10^{-6}$; $\Delta[N(CH_3)_2]$, $2{,}35.10^{-6}$; $\Delta(CH_2)$, massif complexe entre 3,2 et 4.10^{-6}; $\Delta(C_6H_5)$, $7{,}5.10^{-6}$; J(HCCP), 16 c/s (à 60 et 100 MHz).

Nous pensons que les composés intermédiaires dans cette réaction sont l'énamine de la cétone et l'hydrogène phosphonate

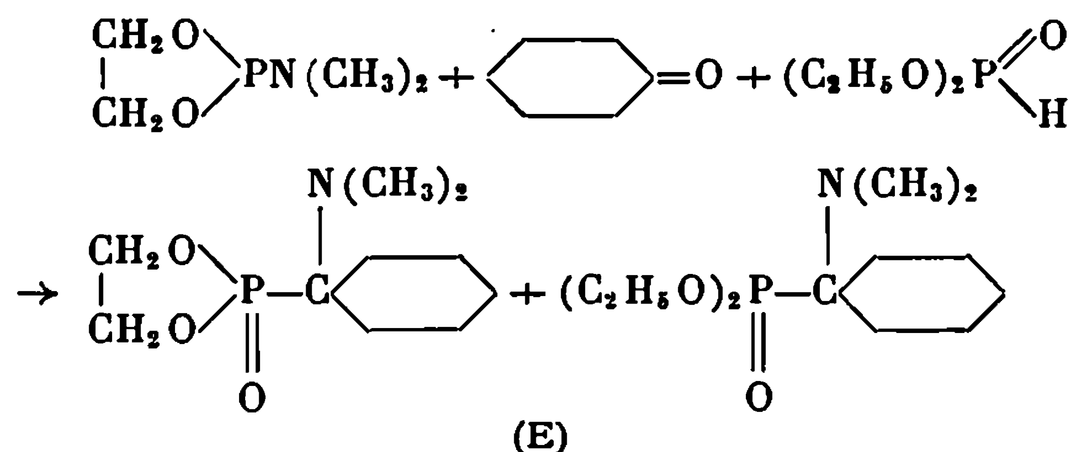


à l'appui de cette hypothèse, nous présentons les arguments suivants :

a. Le même composé est obtenu, soit par réaction de l'aminophosphine sur la cétone, soit par réaction de l'énamine sur le phosphonate

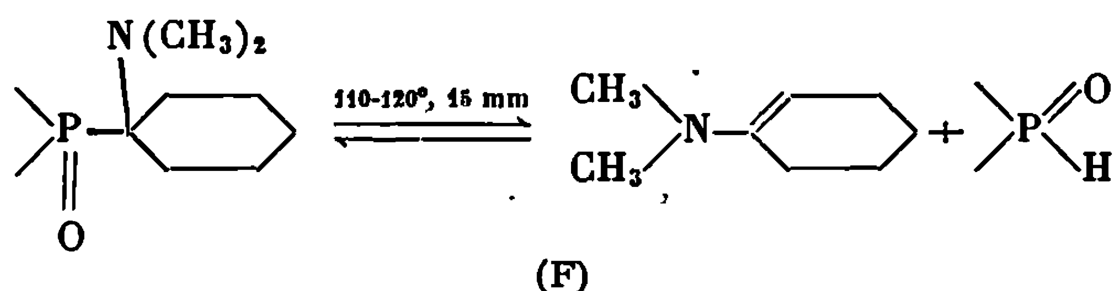


b. Par ailleurs, dans la réaction aminophosphine + cétone, il est possible de « saisir » l'intermédiaire énamine [par une réaction du type (D)] en ajoutant un hydrogène phosphonate au milieu réactionnel :

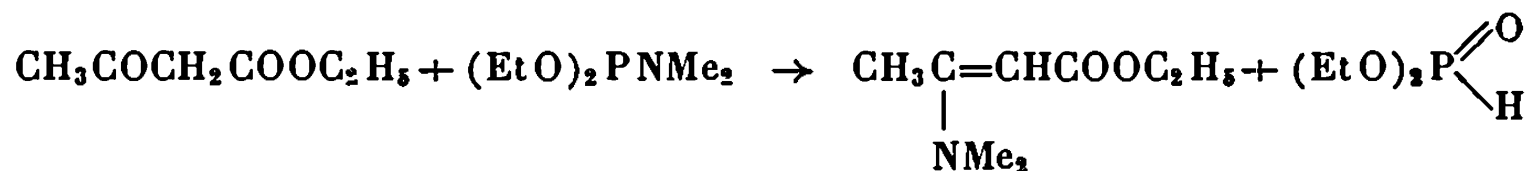


Les produits formés ont été identifiés directement sur le mélange réactionnel par R. M. N. de ^{31}P, les Δ des produits purs étant déterminés par ailleurs.

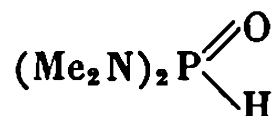
c. Sur I, II, V et VI, nous avons observé un phénomène de dissociation thermique sous vide qui permet pour I, II et VI d'isoler l'énamine. Dans le cas de V, les points d'ébullition rapprochés de l'énamine et du phosphonate rendent la séparation difficile, il est possible néanmoins d'identifier les composants par infrarouge dans le distillat fraîchement obtenu ν(P—H), 2410 cm^{-1} et ν(C=C), 1640 cm^{-1}; au bout de quelques heures, ces deux bandes d'absorption disparaissent par recombinaison,



d. A partir de l'acétylacétate d'éthyle, la réaction s'arrête au stade intermédiaire ([1]) et les deux produits sont isolables par distillation :

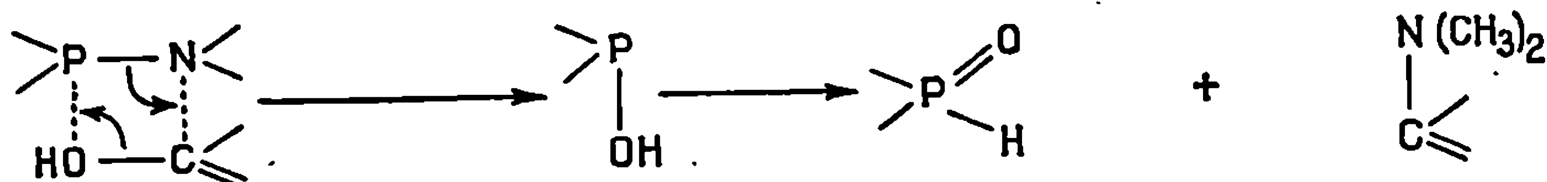


Quand le réactif de départ est $P(NMe_2)_3$, le phosphonate correspondant



ne s'additionne pas sur l'énamine dans tous les cas étudiés.

Les diverses observations développées ci-dessus permettent de considérer comme vraisemblable l'attaque par l'atome d'azote du carbone de la fonction carboxyle ou de la forme énol de cette fonction.



Certaines de ces conclusions sont en bon accord avec celles de Hudson et coll. [3] sur des composés voisins.

Les réactions des cétones énolisables ne sont qu'un cas particulier du phénomène général des réactions d'échange à partir de $\rangle P-NR_2$ et de composés possédant un centre insaturé [4], un groupe partant en α et éventuellement un groupe activant en α' pour lesquelles on peut invoquer un mécanisme analogue. Par exemple, les esters tartriques réagissent à froid avec $P(NMe_2)_3$ pour conduire aux amides tartriques correspondants (échange OR—NR_2) avec des rendements élevés; les sous-produits de la réaction étant des cycles phosphorés trivalents et pentacovalents (provenant d'une réaction secondaire d'alcoolyse) [5].

(*) Séance du 4 décembre 1968.

(1) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347.

(2) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3548; R. Burgada et J. Roussel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(3) R. F. Hudson, R. J. B. Searle et F. H. Devitt, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 789.

(4) Y. Charbonnel, R. Burgada et J. Barrans, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1241.

(5) R. Burgada, résultats inédits.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherches associée au C. N. R. S.,
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

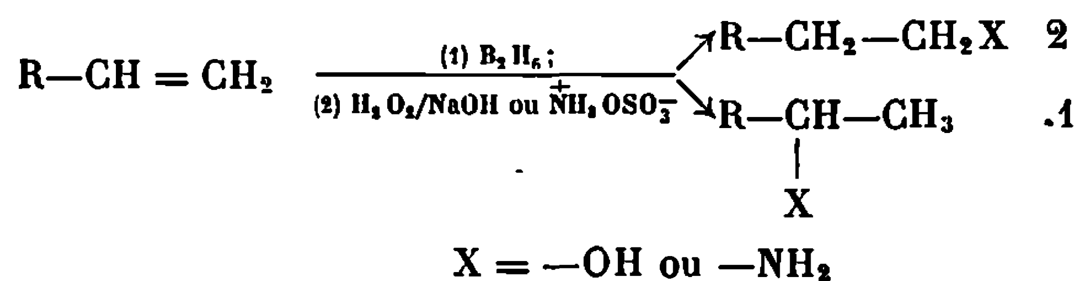
CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroxyboration et aminoboration de styrènes substitués*

Note (*) de MM. **Gérard Rédeuilh** et **Claude Viel**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs étudient l'aminoboration et l'hydroxyboration de styrènes substitués, et comparent les pourcentages respectifs en isomères α et β obtenus lorsqu'ils ont fait varier différents facteurs, en produisant le diborane *in situ* ou en *générateur séparé*.

Afin d'accéder commodément à des β-phényléthylamines substituées, importantes matières premières pour les synthèses isoquinoléiques envisagées dans le cadre des recherches poursuivies dans notre laboratoire ([1]), nous avons cherché à déterminer les avantages de l'aminoboration ([2]) sur des méthodes plus classiques. L'une d'elles, précédemment mise au point par l'un d'entre nous [([3]), ([4])], fournissait un excellent rendement en β-(diméthoxy-3.4 phényl)-éthylamine (*homovératrylamine*), mais n'était pas généralisable à la préparation de β-phényléthylamines dont les substituants sur le cycle ne permettaient pas la bonne orientation lors de la bromation intervenant dans la synthèse.

Si l'hydroxyboration des doubles liaisons carbone-carbone a fait l'objet de nombreuses publications ([5]), l'aminoboration, découverte récemment ([2]), n'a pratiquement pas encore été étudiée. Ces deux réactions sont particulièrement élégantes et efficaces pour fixer un groupement hydroxyle ou amine sur le carbone le plus électronégatif d'une double liaison carbone-carbone polarisée; les pourcentages respectifs des deux isomères de position 1 et 2 formés sont exclusivement fonction des effets électroniques des substituants dans le cas d'une double liaison peu soumise à un encombrement stérique.



Dans un premier temps, nous avons obtenu les styrènes substitués avec de bons rendements par décarboxylation des acides cinnamiques correspondants ([6]), facilement accessibles par réaction de Perkin.

Nous avons effectué ([7]) les essais d'hydroxyboration et d'aminoboration, soit en produisant le diborane *in situ*, soit en employant un *générateur séparé*. Nous avons utilisé comme solvants le tétrahydrofuranne séché sur potasse, puis distillé sur sodium et enfin conservé sur tamis moléculaires (ou encore séché par filtration sur colonne d'alumine, puis abandonné

sur tamis moléculaires) et l'éther bis-β-(méthoxy)-éthylique (*diglyme*) soigneusement distillé sur hydrure de calcium, puis conservé sur ce même desséchant.

Dans le cas de l'hydroxyboration, le rendement *global* pour les deux isomères de position α 1 et β 2 a été de 90 %, alors que tous les essais d'aminoboration ont conduit à un rendement *global* n'excédant pas 45 %, ce qui s'explique par la formation compétitive d'un mélange d'acides boroniques, dont la présence avait antérieurement été déjà mise en évidence [3]. Ceux-ci sont aisément isolables et recristallisables dans l'éther.

Selon que l'on réalise les réactions de boration avec ou sans générateur séparé, *les pourcentages respectifs des deux isomères varient de façon appréciable*, la réaction menée avec générateur séparé fournissant une quantité beaucoup plus importante d'alcool ou d'amine en bout de chaîne.

Par ailleurs, les essais d'aminoboration et d'hydroxyboration que nous avons effectués nous ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes nouveaux qui influent de façon directe et notable sur les rendements respectifs en isomères de position obtenus. Ainsi, pour le styrène par exemple, pour lequel la formation de l'organoborane a toujours eu lieu à une *température inférieure à* 25°, avec *générateur séparé*, l'hydroxyboration et l'aminoboration donnent respectivement 90,8 et 94,7 % d'isomère en bout de chaîne, alors que *sans générateur*, 82,4 et 71,9 % sont respectivement obtenus avec les borohydrures de lithium ou de sodium qui sont solubles dans le diglyme. Au contraire, le borohydrure de potassium, peu soluble dans ce même solvant, ou l'addition de carbonate ou d'iodure de potassium au borohydrure de sodium, diminuant la solubilité, conduisent *in situ* à une augmentation appréciable du taux d'isomère β (94 % en alcool; 92 % en amine). De même, l'hydroxyboration et l'aminoboration *in situ* au moyen de borohydrure de sodium conduisent, si l'on chauffe *au reflux du diglyme pendant* 3 h, à 99 % en β-phényléthanol et en β-phényléthylamine.

Nos résultats sont suffisamment cohérents et reproductibles pour nous permettre de proposer une interprétation susceptible d'expliquer les importantes variations des taux d'isomères α et β obtenus dans différentes conditions expérimentales. Ainsi, par addition d'éthérate de trifluorure de bore à un borohydrure soluble dans le solvant utilisé, la quantité de diborane produite *in situ* est infiniment supérieure à celle qui est obtenue à partir d'un générateur ou d'un borohydrure insoluble, et en conséquence, la probabilité de l'attaque électrophile de la double liaison C=C polarisée s'en trouve augmentée, ainsi que celle du carbone le plus défavorisé électroniquement.

La nature du solvant s'étant montrée sans influence sur le cours de l'hydroxyboration, nos essais sur le styrène ont été effectués dans le diglyme, afin de pouvoir comparer les résultats à ceux de l'aminoboration qui fait intervenir l'acide hydroxylamine O-sulfonique, insoluble dans le tétrahydrofuranne.

En conclusion, les mêmes constatations ayant été faites sur tous les styrènes à substituants électrodonneurs que nous avons étudiés, l'obtention sélective et avec d'excellents rendements, des alcools et amines en bout de chaîne, réalisée par chauffage à reflux du solvant, constitue une amélioration particulièrement importante des préparations de ces composés précédemment reportées et plus spécialement des β-phényléthylamines substituées, précurseurs biogénétiques normaux et matières premières fondamentales de la synthèse d'un grand nombre d'alcaloïdes.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) S. Munavalli, G. A. Bhat et C. Viel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3311-3318.
(2) H. C. Brown, W. R. Heydkemp, E. Breuer et W. S. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3565.
(3) P. Rumpf et C. Viel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 886.
(4) C. Viel, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 515-544.
(5) *Voir* par exemple : H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1962.
(6) E. Elkik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1569-1571.
(7) Nos dosages ont été réalisés par chromatographie en phase gazeuse, et les valeurs indiquées sont les moyennes de plusieurs essais.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions acidocatalysées de l'acétonitrile avec quelques époxydes stéroïdes.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia**, **Guy Bourgery** et **Jeffrey J. Frankel**, présentée par M. Henri Normant.

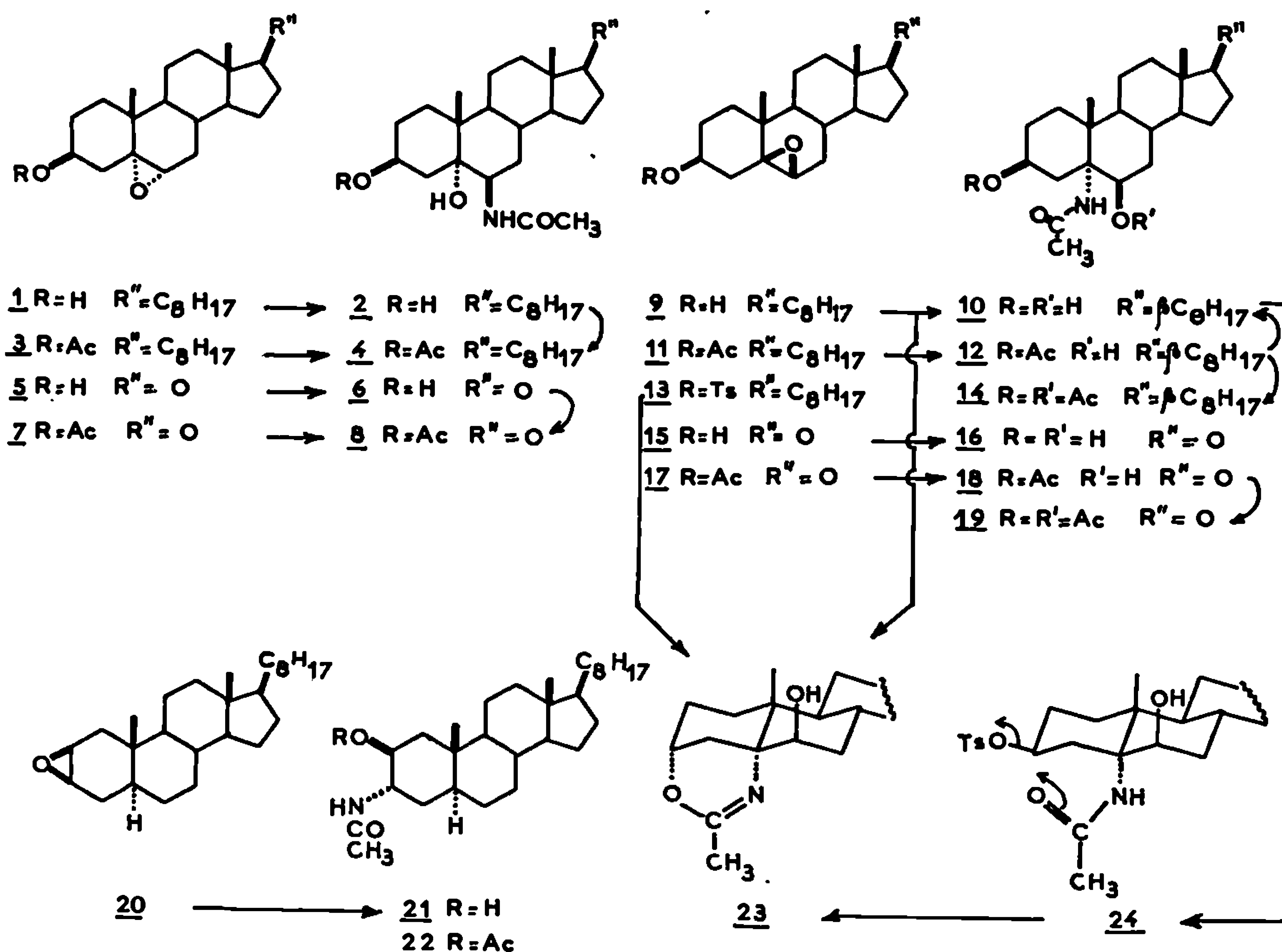
Les réactions du titre, appliquées à des époxydes 5,6 α, 5,6 β et 2,3 β des séries du cholestane et de l'androstane, ont donné les produits normaux d'ouverture axiale.

La réaction des nitriles avec les époxydes n'a été que très peu étudiée. Les époxydes stéroïdes nous ont paru être bien adaptés à une étude approfondie de leurs réactions possibles avec l'acétonitrile en présence de divers catalyseurs. Une Note précédente (1) avait indiqué que l'acétonitrile et l'éthérate de trifluorure de bore transformaient l'époxyde 1 en amide-diol 2. L'acide perchlorique concentré est aussi un catalyseur efficace pour effectuer la même réaction. Dans une autre série, la réaction de l'acétonitrile avec l'hydroxy-3 β époxy-5, 6 α androstanone-17, 5 a été essayée avec les deux catalyseurs : seul, l'acide perchlorique a permis d'obtenir l'amide 6, F 267° [(2), (3)]. Dans le cas de l'acétate époxyde 7, les deux catalyseurs ont donné de bons résultats, surtout l'acide perchlorique qui après 90 mn, a donné 80 % d'amide 8, F 169° [(3), (4)].

Il devenait utile d'étudier la même réaction avec quelques époxydes-5, 6 β et d'examiner les produits formés. L'acétonitrile et l'époxy-5, 6 β cholestanol-3 β, 9 en solution dans le chlorure de méthylène, traités par un peu d'acide perchlorique concentré pendant 90 mn à température ordinaire, ont donné 45 % d'un produit qui a été trouvé identique (5) à un échantillon authentique d'acétamino-5 α cholestanediol-3 β, 6 β, 10, F 252°, $[\alpha]_D + 19°$ (6). Le même amide diol 10 a été obtenu en saponifiant l'acétate 12. Si la réaction de l'acétonitrile avec l'époxyde 9 est effectuée avec une quantité plus grande d'acide perchlorique pendant 15 h, on obtient seulement 26 % d'amide diol 10 et 38 % d'un produit pour lequel nous proposons la structure de dihydrooxazine 23, F 146°, $[\alpha]_D - 9°$ (3). Le spectre infrarouge montre qu'il ne s'agit pas d'un amide secondaire à cause de la présence d'une bande à 1650 cm^{-1} et de l'absence d'aucune bande vers 1515 cm^{-1}. Le spectre de R. M. N. montre deux multiplets à 261 et 202 Hz dont la largeur à mi-hauteur (7 à 8 Hz) est compatible avec les deux protons équatoriaux en 3 β et 6 α. Le dihydrooxazine 23, caractérisé par un picrate F 226°, a aussi été obtenu par deux autres voies. L'amide diol 10 a été traité dans la pyridine par une quantité suffisante de chlorure de *p*-toluènesulfonyle pour estérifier seulement l'hydroxyle équatorial en 3 β. Après 15 h de réaction, le produit a été trouvé être non pas le tosylate 24, mais le dihydrooxazine 23 lui-même (7). Le tosylate époxyde-β 13, F 92°, $[\alpha]_D + 12°$ a été traité par l'acétonitrile et l'acide perchlorique pendant 16 h pour donner aussi 23. La formation

du dihydrooxazine ponté 23 pendant la réaction acidocatalysée de l'acétonitrile avec l'alcool époxyde 9 présente une grande analogie avec la cyclisation du *trans* benzamido-3 cyclohexanol par l'acide sulfurique ([8]) et avec la cyclisation du fluoro-6 β diacétoxy-3 β, 5 α cholestane par l'acide perchlorique en perchlorate d'acétoxonium ponté en 3, 5 α ([9]).

L'acétoxy-3 β époxy-5, 6 β cholestane 11 est transformé par l'acétonitrile et l'acide perchlorique en dihydrooxazine 23 et en acétate amide alcool 12, F 120 et 179°, $[\alpha]_D+8°$ ([3]). L'alcool 12, dont le rendement peut atteindre



63 % est acétylé en diacétate amide 14, dont les constantes correspondent bien à celles indiquées par Snatzke et Veithen ([10]). L'acétate amide 12 peut aussi être saponifié en amide diol 10 identique à celui obtenu plus haut.

En série androstanique, les époxydes 15 et 17 ont donné respectivement les amides 16, F 265°, $[\alpha]_D+56°$ et 18, F 235°, $[\alpha]_D+48°$. Le diacétate correspondant 19 a F 227° et $[\alpha]_D+15°$. Nous avons vérifié leur structure en préparant l'acétoxy-3 β azido-5 α hydroxy-6 β androstanone-17, F 217°, $[\alpha]_D+13°$, par le procédé de Drefahl et Ponsold ([11]). Une réduction par l'hydrate d'hydrazine en présence de nickel de Raney, puis une acétylation donnent un diacétate 19 identique à celui obtenu plus haut.

Enfin, parmi d'autres oxirannes moins substitués, nous avons étudié l'époxyde 20 qui a donné un hydroxy-2 β acétamino-3 α 5 α-cholestane 21, F 188°, $[\alpha]_D+23°$; caractérisé par un acétate, F 204°, $[\alpha]_D+36°$ ([12]).

Il est donc établi qu'en série stéroïde, la réaction acidocatalysée de l'acétonitrile avec divers époxydes donne les produits normaux d'ouverture axiale. On peut ainsi préparer facilement les amides alcools *trans* en une étape, alors que les autres méthodes en demandaient deux ou trois.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) S. Julia et G. Bourgery, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 333.

(2) C. L. Hewett et D. S. Savage, *J. Chem. Soc.*, (C), 1967, p. 582 indiquent F 268-270° pour un échantillon d'amide 6 obtenu par une autre voie.

(3) Tous les produits mentionnés dans ce travail ont donné des analyses correctes et des spectres infrarouge et de R. M. N. conformes à leurs structures.

(4) Hewett et Savage, *loc. cit.*, indiquent F 175-178°.

(5) Cette comparaison a été effectuée au laboratoire de M. le Professeur G. Snatzke, Université de Bonn.

(6) K. Ponsold, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1411, indique F 252-258°, $[\alpha]_D + 24°$; G. Snatzke et A. Veithen, *L. Ann. Chem.*, 703, 1967, p. 159, indiquent F 255-257°; $[\alpha]_D + 18°$.

(7) Cela présente une grande analogie avec la réaction de certains amidoalcools-1.2 avec le chlorure de tosyle dans la pyridine, qui conduit à des oxazolines substituées : R. N. Boyd et R. H. Hansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5896.

(8) R. R. Burford, F. R. Hewgill et P. R. Jefferies, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2937.

(9) J. W. Blunt, M. P. Hartshorn et D. N. Kirk, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1073.

(10) Qui indiquent F 222,5-223°,5, $[\alpha]_D - 20°,7$; *L. Ann. Chem.*, 703, 1967, p. 159.

(11) G. Drefahl et K. Ponsold, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 271; K. Ponsold, *Ibid.*, 96, 1963, p. 1411.

(12) Ponsold (11) indique respectivement F 189°, $[\alpha]_D + 27°$ et F 201°, $[\alpha]_D + 38°$.

(Équipe de Recherches n° 12 du C. N. R. S.,
Laboratoire de Synthèse de Produits naturels de l'E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité nucléophile de la double liaison carbone-carbone. Nitriles et esters β-halogénocrotoniques et β-halogénovinylacétiques : aspect stéréochimique de leurs réactions avec quelques amines primaires et secondaires.* Note(*) de MM. **Jean-Claude Chalchat**, **François Théron** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

La substitution de l'halogène des nitriles et esters β-halogénocrotoniques et β-halogénovinylacétiques par diverses amines donne naissance à des composés β-aminocrotoniques *cis* et *trans*. L'évolution de ces réactions et leur stéréochimie permettent d'obtenir quelques indications sur le mécanisme probable de ces substitutions.

La substitution de l'halogène de différents halogénures vinyliques activés de type —CX=CH—Y (X = Cl, Br; Y = groupement attracteur) par des amines primaires ou secondaires a été étudiée par plusieurs auteurs [(1) à (4)]. De ces travaux il ressort que ces réactions se déroulent, suivant le cas, par l'un ou l'autre des deux processus de « substitution directe » ou « d'élimination-addition » (2). L'interprétation des résultats expérimentaux apparaît toutefois plus difficile que pour des réactions utilisant des nucléophiles anioniques (EtO^-, PhS^-, etc.); en effet, la stéréochimie réelle de la substitution n'est pas aisément établie en raison de la stabilité générale des énamines résultantes sous une seule forme stéréoisomère.

Dans le cadre d'une étude de la substitution nucléophile sur un carbone vinylique, nous nous sommes proposés d'examiner le comportement des nitriles et esters β-halogénocrotoniques (1) et β-halogénovinylacétiques (2) en présence de différentes amines.


$CH_3—CX=CH—Y$ (1) $CH_2=CX—CH_2—Y$ (2) (X=Cl, Br; Y=CN, CO_2Et).

Nous rapportons dans cette Note les résultats relatifs à l'évolution de ces réactions et à leur stéréochimie.

1. Nitriles et esters β-halogénocrotoniques. — *a. Amines primaires.* — Les réactions des amines primaires avec les halogéno-3 butène-2 oates d'éthyle *cis* et *trans* conduisent finalement à des mélanges d'énamines *cis* et *trans* dans lesquels le dérivé *trans* prédomine quelle que soit la géométrie de l'ester de départ.

L'action des mêmes amines sur les nitriles correspondants donne naissance à des amino-3 butène-2 nitriles *cis* et *trans*, l'isomère *cis* constituant toujours plus de 90 % du mélange final.

Le tableau I donne les pourcentages d'énamine *cis* obtenus dans les réactions des substrats bromés avec la *n*-butylamine, la *n*-propylamine,

la cyclohexylamine et la benzylamine (les résultats enregistrés au départ des dérivés chlorés sont pratiquement identiques).

TABLEAU I.

Pourcentages d'énamine cis.

Substrat.		n-BuNH$_2$.	n-PrNH$_2$.	$C_6H_{11}NH_2$.	Ph–CH$_2$–NH$_2$.
CH_3—CBr=CH—CO_2Et	*cis*.....	3	8	9	8
	trans...	2	5	5	4
CH_3—CBr=CH—CN	*cis*.....	95	95	100	95
	trans...	100	95	100	94

b. Amines secondaires. — L'action de la diéthylamine et de la pipéridine sur les halogéno-3 butène-2 oates d'éthyle *cis* et *trans* et sur les nitriles correspondants mène à des énamines qui sont principalement sous forme *cis*. Par contre, l'éthylèneimine réagit avec les mêmes substrats avec rétention de configuration (tableau II).

TABLEAU II.

Pourcentages d'énamine cis.

Substrat.		Et_2NH.	$C_5H_{10}NH$.	CH_2—CH_2 >NH.
CH_3—CBr=CH—CO_2Et	*cis*.......	100	95	100
	trans.....	95	90	10
CH_3—CBr=CH—CN	*cis*.......	100	100	100
	trans.....	100	100	0

Mis à part le cas de l'éthylèneimine où la rétention de configuration observée constitue un argument important en faveur d'un processus de substitution directe, les données des tableaux I et II n'apportent pas une contribution importante à l'établissement du mécanisme. En effet, l'identité des résultats obtenus dans ces substitutions et dans les additions des mêmes amines au butyne-2 nitrile et au butyne-2 oate d'éthyle ([5]) ne prouve pas nécessairement la participation d'un processus d'élimination-addition, mais laisse plutôt supposer que ces réactions de substitution ont évolué jusqu'au mélange d'énamines thermodynamiquement stable.

Afin de déceler éventuellement la configuration des produits cinétiques et les phénomènes d'isomérisation postérieurs à leur formation, nous avons effectué ces mêmes réactions dans le tube porte-échantillon d'un spectrographe de R. M. N. et suivi l'évolution au cours du temps du pourcentage de dérivé *cis* dans les mélanges d'énamines.

Nous avons ainsi établi qu'avec l'éthylèneimine, les produits cinétiques sont thermodynamiquement stables. Par contre, avec la diéthylamine

et la *n*-butylamine, ces expériences mettent en évidence la formation, dans les premiers temps de la réaction, d'un pourcentage important d'énamine de configuration identique à celle du substrat, l'isomérisation en produit thermodynamiquement stable survenant ensuite rapidement.

En conséquence, il apparaît que les réactions des amines avec les substrats β-halogénocrotoniques conduisent initialement à une importante rétention de configuration sans qu'il soit possible d'affirmer qu'elles s'effectuent avec conservation totale de la géométrie du substrat comme dans les réactions avec l'éthylèneimine.

2. Nitriles et esters β-halogénovinylacétiques. — L'action de la *n*-butylamine, de la *n*-propylamine, de la diéthylamine et de la pipéridine sur les nitriles et esters β-halogénovinylacétiques conduisent aux mêmes mélanges, thermodynamiquement stables, d'énamines conjuguées que ceux obtenus au départ de substrats de type crotonique. Par contre, l'éthylèneimine donne naissance à des énamines de structure vinylacétique :



$$CH_2{=}C[N(CH_2)_2]{-}CH_2{-}Y.$$

Cependant, quelques observations faites au cours de la réaction semblent déjà montrer que la genèse des produits crotoniques dans ces substitutions n'est pas unique et que les processus par lesquels ils prennent naissance sont vraisemblablement identiques à ceux qui ont été établis pour les réactions des mêmes substrats β-halogénovinylacétiques avec des nucléophiles anioniques (EtS^-, PhS^-) (6).

Dans les réactions des composés bromés, on note la formation transitoire d'un produit d'élimination allénique $CH_2{=}C{=}CH{-}Y$. Ayant vérifié que ces dérivés alléniques ne se transposaient pas en acétyléniques bisubstitués sous l'influence des amines,[1] il est vraisemblable que les produits crotoniques finalement obtenus résultent d'une transposition rapide d'énamines vinylacétiques initialement formées par addition d'amine à l'intermédiaire allénique. A l'appui de cette hypothèse, nous avons pu montrer que l'éthylèneimino-3 butène-3 oate d'éthyle se transposait en énamine crotonique sous l'action de toutes les amines étudiées, mais non sous l'influence de l'éthylèneimine, cette différence de comportement se justifiant par la plus faible basicité de l'éthylèneimine.

En ce qui concerne les dérivés chlorés, on observe la formation intermédiaire de nitrile ou d'ester β-chlorocrotonique, principalement sous forme *cis*, mais non celle de produits d'élimination allénique ou acétylénique. Les énamines crotoniques résulteraient alors d'une substitution sur un dérivé halogénocrotonique issu d'une prototropie initiale du substrat.

Nous nous proposons de confirmer ces processus réactionnels par d'autres méthodes.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) G. MODENA, P. E. TODESCO et S. TONTI, *Gazz. Chim. Ital.*, 89, 1959, p. 854.

(2) S. GHERSETTI, G. LUIGLI, G. MELLONI, G. MODENA, P. E. TODESCO et P. VIVARELLI, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2227.

(3) W. E. TRUCE, J. E. PARR et M. L. GORBARTY, *Chem. and Ind.*, 1967, p. 660.

(4) F. SCOTTI et E. J. FRAZZA, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1800.

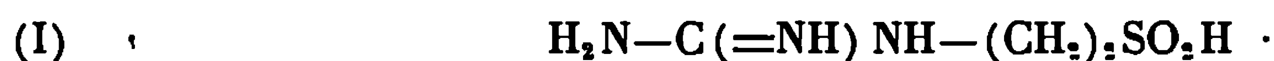
(5) J. C. CHALCHAT, F. THÉRON et R. VESSIÈRE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 426.

(6) F. THÉRON, *Thèse d'État*, Clermont-Ferrand, 1967, E.78, p. 95.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique IV,*
Groupe de Recherches
sur la réactivité des systèmes insaturés,
17 *ter, rue Paul-Collomp,* 63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de l'hypotaurocyamine ou acide guanidino-2-éthane sulfinique.* Note (*) de Mlle **Gisèle Desvages** et M. **Nguyen van Thoai**, présentée par M. Jean Roche.

L'hypotaurocyamine ou acide guanidino-2-éthane sulfinique (I) :


(I) $H_2N-C(=NH)NH-(CH_2)_2SO_2H$

qui entre dans la constitution du phosphagène de la plupart des sipunculiens [1] a été isolée pour la première fois à partir des extraits de *Phascolosoma* [2]. L'autooxydabilité particulière de son groupe sulfinique explique le faible rendement obtenu au cours de son isolement. Pour la même raison, la synthèse de ce corps n'a pu être réalisée jusqu'à présent.

Dans les conditions habituelles d'amidination des amines primaires en guanidines monosubstituées correspondantes, en milieu très alcalin, l'hypotaurine ou acide amino-2-éthane sulfinique (II) :


(II) $H_2N-(CH_2)_2SO_2H$

s'oxyde facilement en dérivé sulfonique ou taurine et le rendement final en hypotaurocyamine obtenue est faible. Nous avons imaginé le protocole de préparation qui va être décrit dans la présente Note et qui permet d'obtenir le produit cherché dans les meilleures conditions.

Le principe de la préparation consiste à amidiner au préalable la cystéamine ou mercapto-2-éthylamine (III) :


(III) $HS-(CH_2)_2-NH_2$

et de procéder ensuite à l'oxydation du dérivé guanidique formé, selon la méthode décrite pour la préparation de l'hypotaurine par Cavallini, Mondovi et de Marco [3].

Amidination de la cystéamine. — L'amidination se fait selon le procédé de Schutte [4]. A 1,43 g (12,5 mmoles) de chlorhydrate de cystéamine dissous dans 10 ml d'eau désionisée et préalablement gazéifiée à l'azote, on ajoute 2 ml de solution ammoniacale concentrée (concentration finale 2 N en ammoniaque) et 1,90 g (13,7 mmoles) de sulfate de S-méthylisothiourée. Après abandon 30 mn à la température ambiante, le mélange réactionnel est évaporé à sec sous vide à froid à l'évaporateur rotatif. Le résidu sec est repris par un peu d'eau (pH 6,6).

L'électrophorèse sur papier du produit d'amidination, 35 mn à 4 500 V, en tampon pH 2,2 [acide formique : 2,5 %; acide acétique : 7,8 %; éthylène diamine tétraacétate (EDTA) : 10^{-3} M] donne une très belle tache de mercapto-2-éthylguanidine (IV) :


(IV) $HS-(CH_2)_2NH-C(=NH)NH_2$

caractérisée par une réaction positive (tache rose) au réactif de Sakaguchi, spécifique des guanidines monosubstituées ([5]), et une réaction positive (tache brune) à l'iodoplatinate, spécifique d'un groupe soufré réducteur ([6]). L'électrophorégramme révèle également la présence à l'état de traces d'un dérivé guanidique non réducteur et qui doit correspondre à la diamidino cystamine (V) :

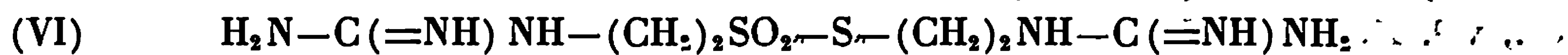


(V) $H_2N-C(=NH)NH-(CH_2)_2S-S-(CH_2)_2NH-C(=NH)NH_2.$

L'amidination de la cystéamine est pratiquement totale et n'entraîne pas d'oxydation appréciable en dérivé disulfure.

Le produit de la réaction est passé alors sur une colonne de résine « Dowex » 5 X 2 (45 × 1,5 cm) préalablement équilibrée au moment de l'emploi avec de l'eau désionisée, gazéifiée à l'azote et renfermant EDTA 10^{-4} M et du dithiothreitol (DTT) 10^{-3} M. Après fixation des produits guanidiques sur la résine, celle-ci est lavée jusqu'à neutralité avec la solution employée ci-dessus. L'élution se fait ensuite au moyen de l'ammoniaque 0,5 N. L'éluat est recueilli par fractions de 5 ml et celles qui renferment le produit réducteur à l'iodoplatinate (chromatographie sur plaques de cellulose en solvant pyridine-isoamylol-eau-acide acétique, 80/40/40/10) sont réunies et concentrées, d'abord sous vide à l'évaporateur rotatif, ensuite au lyophilisateur. On obtient 1,28 g de mercapto-2-éthylguanidine amorphe, légèrement souillée de traces de diamidino cystamine. Le rendement est de l'ordre de 86 %.

Oxydation de la mercapto-2-éthylguanidine. — A 1,19 g de mercapto-2-éthylguanidine (10 mmoles) dissous dans 6 ml HCl 2 N, on ajoute 12 mg d'iodure de potassium et 1,44 ml de peroxyde d'hydrogène à 115 volumes. En quelques minutes, la réaction donne lieu à un échauffement de la solution et à une coloration brune due à la libération de l'iode. Après 15 mn d'abandon à la température ambiante, le mélange réactionnel est porté pendant 2 mn au bain-marie bouillant, puis mis à refroidir à la température de la salle. On ajoute ensuite 5 ml de NaOH 2 N et on laisse réagir pendant 10 mn. Le guanidino-2-éthyl-guanidino-2-éthane thiol sulfonate (VI) :



(VI) $H_2N-C(=NH)NH-(CH_2)_2SO_2-S-(CH_2)_2NH-C(=NH)NH_2$

formé par l'oxydation de 2 molécules de mercapto-2-éthylguanidine est alors transformé en hypotaurocyamine et diamidino cystamine.

L'électrophorèse à haut voltage et la chromatographie sur plaque, opérées comme il a été décrit, montrent la présence dans les produits de la réaction d'hypotaurocyamine, de diamidino cystamine et de taurocyamine dans les rapports approximatifs : 3/2/1.

Purification et cristallisation. — Le mélange des trois corps est passé sur une colonne de résine « Dowex » 50 X 2 (47 × 1,1 cm) équilibrée

juste avant l'emploi à l'eau désionisée, gazéifiée à l'azote et renfermant de l'EDTA et du DDT. La taurocyamine n'est pas retenue; seuls les deux autres corps sont fixés sur la résine. Après lavage de celle-ci comme il a été indiqué, on élue l'hypotaurocyamine à l'ammoniaque 0,5 N renfermant de l'EDTA et du DTT. Dans ces conditions, le produit disulfure reste fixé sur la résine. Les fractions de 5 ml renfermant de l'hypotaurocyamine pure sont rassemblées et concentrées sous vide. Le produit, qui donne une réaction positive au réactif de Sakaguchi et à l'iodoplatinate, est recristallisé trois fois dans l'eau désionisée, gazéifiée à l'azote.

On obtient 0,530 g d'hypotaurocyamine cristallisée, pure à l'électrophorèse et à la chromatographie, avec un rendement de 52,7 % pour les opérations d'oxydation et de cristallisation et un rendement global de 44,9 % calculé à partir du chlorhydrate de cystéamine.

Le produit fond à 187-188°. L'analyse élémentaire donne une composition proche des valeurs calculées :

Analyse : $C_3H_9O_2N_3S$, calculé %, C 23,83; H 6,0; O 21,16; N 27,79; S 21,21; trouvé %, C 24,0; H 5,8; O 20,9; N 27,8; S 21,0.

CONCLUSIONS. — L'amidination de la mercapto-2-éthylamine et son oxydation ultérieure ont permis de préparer, avec un rendement satisfaisant, l'hypotaurocyamine ou acide guanidino-2-éthane sulfinique pur, parfaitement exempt du produit sulfonique correspondant, l'amidinotaurine ou taurocyamine.

L'emploi au cours des opérations de purification de l'eau désionisée renfermant un chélateur tel que l'éthylène diamine tétraacétate et un réducteur tel que le dithiothreitol est indispensable pour éviter l'oxydation du dérivé sulfinique.

L'hypotaurocyamine ainsi obtenue peut servir de substrat spécifique à l'ATP : hypotaurocyamine phosphotransférase et permet de la distinguer de son homologue, la taurocyamine phosphokinase.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) N. v. THOAI et Y. ROBIN, in *Chemical Zoology*, M. FLORKIN, éd., vol. IV, Academy Press, 1969, p. 163.
(2) Y. ROBIN et N. v. THOAI, *Biochim. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 481.
(3) D. CAVALLINI, B. MONDOVI et C. DE MARCO, in *Biochemical Preparations*, G. B. BROWN, éd., vol. X, Wiley, New York, 1963, p. 72.
(4) E. SCHUTTE, *Z. Physiol. Chem.*, 279, 1943, p. 52.
(5) J. ROCHE, N. v. THOAI et J. L. HATT, *Biochim. Biophys. Acta*, 14, 1954, p. 71.
(6) H. M. WINEGARD, G. TOENNIES et R. J. BLOCK, *Science*, 108, 1948, p. 506.

(*Laboratoire de Biochimie générale et comparée,*
Collège de France,
place Marcellin-Berthelot, 75-Paris, 5e.)

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE SEPTIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 267.

JUILLET-DÉCEMBRE 1968.

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

SCIENCES CHIMIQUES.

Chimie physique.

Cinétique chimique.

Thermochimie.

Pages.

Électrochimie.

Photochimie.

Spectrochimie.

Métallographie.

Chimie théorique.

Chimie générale.

Chimie minérale.

Chimie organique.

Chimie biologique.

II. — AUTEURS.

E

F

Q

R

180288-68. — Paris. Imp. GAUTHIER-VILLARS. — 55, quai des Grands-Augustins, Paris (6e).

Imprimé en France.